

N° D'ORDRE :
488

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Yves ADDA

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION, DE LA NITRURATION ET DE
L'HYDRURATION DE L'URANIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juin 1955 devant la commission d'examen.

MM. CHAUDRON *Président.*
BENARD }
LACOMBE } *Examineurs.*

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55

1958

N° D'ORDRE :
488

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Yves ADDA

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION, DE LA NITRURATION ET DE
L'HYDRURATION DE L'URANIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juin 1955 devant la commission d'examen.

MM. CHAUDRON } *Président.*
BENARD } *Examineurs.*
LACOMBE }



PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55

1958

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
R. LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie physique.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
JACQUES BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M ^{me} JOLIOU CURIE.....	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	QUELET.....	T	Chimie organique.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	CHAMPETIER.....	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	JUNG.....	T	Pétrographie.
BOULIGAND.....	T	Applications de l'Analyse à la Géométrie.	TRILLAT.....	T	Chimie physique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie (M. P. C.).
WYART.....	T	Minéralogie.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	VASSY.....		Physique de l'atmosphère.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES.....		Théories physiques.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL.....	T	Chimie (P. C. B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
ROCARD.....	T	Physique (E. N. S.).	J. P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	MAY.....		Biologie animale (P. C. B.).
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	FELDMANN.....		Biologie (P. C. B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	GUINIER.....	T	Physique (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	JOST.....	T	Biologie (P. C. B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
KASTLER.....	T	Physique.	SCHWARTZ.....	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
WURMSER.....	T	Biologie physicochimique.	MALAVARD.....	T	Aviation.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S. P. C. N.).	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).	NORMANT.....	T	Chimie (P. C. B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BENARD.....	T	Chimie (P. C. B.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	BUVAT.....		Botanique (E. N. S.).
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DUGUE.....	T	Statistiques mathématiques.
MAX MORAND.....	T	Physique.	GELOSO.....		Chimie (S. P. C. N.).
SOLEILLET.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....		Psychophysiologie.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
DANJON.....	T	Astronomie.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
			CHADEFAUD.....		Botanique.
			DESTRIAU.....		Physique (M. P. C.).
			M ^{lle} LE BRETON.....		Physiologie générale.
			SALEM.....		Mathématiques générales.
			ESCLANGON.....	T	Physique (P. C. B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire Général..... CH. MONIER.

A MONSIEUR GEORGES CHAUDRON,
MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

HOMMAGE RESPECTUEUX
ET PROFONDÉMENT RECONNAISSANT

A MES PARENTS

A MA FEMME

PRÉFACE

L'oxydation des métaux usuels a été beaucoup étudiée au cours de ces vingt dernières années, et l'intérêt des travaux dans ce domaine est loin d'être épuisé. Il suffit, en effet, de lire les comptes rendus d'un colloque récent qui s'est tenu à Paris sur les phénomènes de surface, pour être convaincu que les publications françaises et étrangères sur ce sujet sont nombreuses, et qu'elles présentent un intérêt scientifique et technique évident.

Si l'on envisage maintenant les études effectuées sur les métaux utilisés dans les piles atomiques, l'uranium et le zirconium par exemple, on a la surprise de constater que de nouveaux facteurs interviennent. On doit réviser certaines règles qui paraissaient jusqu'à présent tout à fait satisfaisantes. C'est en particulier ce que l'on constate dans le cas de la règle de Pilling et Bedworth. Ces auteurs avaient défini un rapport

$$\varphi = \frac{\text{volume de l'oxyde formé}}{\text{volume du métal qui lui a donné naissance}}$$
. Si ce rapport est plus grand que l'unité, cela signifie que l'oxyde formé constitue une couche compacte protectrice sur toute la surface du métal. Cette règle avait fortement impressionné les spécialistes de la corrosion depuis bientôt une trentaine d'années et dans tous les enseignements elle était considérée comme ne souffrant pas d'exception.

Dans une étude très systématique effectuée au laboratoire de Vitry sur l'oxydation, la nitruration et l'hydruration de l'uranium, M. Adda a montré que cette règle ne peut pas être appliquée dans ces réactions; en effet, la couche d'oxyde, de nitrure ou d'hydruure formée sur l'uranium est susceptible de se fragmenter et elle n'apporte alors aucune protection. Les lois d'oxydation, par exemple, sont sensiblement linéaires, comme dans le cas où l'oxyde formé à la surface du métal donne un rapport $\varphi < 1$.

La cinétique de ces réactions obéit à des lois beaucoup plus complexes que celles qui avaient été trouvées dans le cas des métaux usuels. Il en résulte que la prévision des phénomènes de protection dépend des propriétés structurales et physicochimiques de l'oxyde. M. Adda a montré également le rôle primordial des états de surface de l'uranium.

Sans nul doute, ce qui vient d'être trouvé par M. Adda dans le cas de l'uranium pourra être transposé en partie dans les phénomènes de corrosion des métaux usuels. Les recherches de base de ce type sont absolument indispensables pour l'utilisation des métaux tels que l'uranium. Mais également, elles permettront sans aucun doute de faire de nouveaux progrès dans les domaines les plus classiques où nous pensions bien connaître les facteurs les plus essentiels.

G. CHAUDRON,
Membre de l'Institut,
Directeur du Laboratoire de Vitry
du Centre National de la Recherche Scientifique.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE L'OXYDATION, DE LA NITRURATION ET DE L'HYDRURATION DE L'URANIUM

INTRODUCTION.

L'oxydation des métaux usuels a été étudiée dans de très nombreux laboratoires scientifiques et industriels car ce phénomène intervient dans les techniques les plus importantes de l'époque actuelle.

Nous avons étudié en particulier l'oxydation de l'uranium. On sait que ce métal présente très souvent des propriétés tout à fait particulières, par suite de sa structure complexe, puisque sa maille est orthorhombique. Il est doué d'une forte anisotropie chimique qui devait intervenir d'une manière particulièrement intéressante dans cette étude.

D'autre part, la densité extrêmement élevée de ce métal par rapport à ses produits de corrosion doit nécessairement produire des effets nouveaux, moins observables dans le cas de la corrosion des métaux usuels de densité moyenne.

On sait que la corrosion par voie sèche peut être sous la dépendance de la règle de Pilling et Bedworth. Soit le rapport

$$\varphi = \frac{\text{volume de l'oxyde formé}}{\text{volume du métal qui lui a donné naissance}},$$

si le rapport φ est plus grand que 1, on peut en déduire qu'il pourra se former à la surface du métal une couche parfaitement continue d'oxyde. Le phénomène d'oxydation pourra alors être représenté par une courbe parabolique, ce phénomène étant gouverné par une diffusion.

Il était important, dans le cas de l'uranium, où φ est très grand, de se rendre compte si cette loi pouvait se vérifier. Or, précisément dans ce cas, la couche d'oxyde se fissure, il ne se produit aucun effet de protection, et la courbe d'oxydation est linéaire.

D'autres surprises nous attendaient dans cette étude, en particulier, la couche d'oxyde peut dans certains cas empêcher la dissipation de la chaleur produite pendant l'oxydation, autrement dit, elle peut isoler thermiquement le métal.

Nous avons utilisé dans cette étude différentes méthodes physicochimiques pour suivre la cinétique de ces réactions et pour préciser les états de surface qui ont servi de point de départ.

Nos recherches sur l'oxydation ont été complétées par des mesures analogues sur la nitruration et l'hydruration de l'uranium et il était très intéressant de comparer les résultats obtenus.

Notre travail se divise en quatre parties :

PREMIÈRE PARTIE : *Oxydation de l'uranium.*

DEUXIÈME PARTIE : *Nitruration de l'uranium.*

TROISIÈME PARTIE : *Hydruration de l'uranium.*

QUATRIÈME PARTIE : *Comparaison des résultats obtenus dans l'étude de l'oxydation, la nitruration et l'hydruration de l'uranium.*

Nous prions M. Georges Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur du Centre d'Études de Chimie métallurgique de Vitry, de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse gratitude pour la direction attentive qu'il a donnée à nos travaux et les précieux conseils qu'il nous a prodigués.

Nous voulons remercier tous nos camarades du laboratoire qui ont tous contribué à créer dans le laboratoire une atmosphère de collaboration amicale et fructueuse, et tout particulièrement MM. André Accary, Henri Hatwell et Jean Montuelle.

PREMIÈRE PARTIE.

OXYDATION DE L'URANIUM.

I. — GÉNÉRALITÉS ET ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

A. — Lois d'oxydation des métaux.

Les lois d'oxydation se caractérisent par des courbes qu'on peut répartir en trois groupes principaux :

— des courbes linéaires : $\frac{dy}{dt} = k$;

— des courbes paraboliques : $\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y}$;

— des courbes logarithmiques : $\frac{dy}{dt} = k'' e^{-Ay}$;

A, k, k', k'' étant des constantes;

y, l'épaisseur de la couche d'oxyde;

t, la durée d'oxydation.

De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer la forme de ces courbes :

— Les courbes linéaires seraient caractéristiques de métaux ayant des oxydes très poreux, tels que le baryum [1], ou très volatils, tels que le molybdène, le tungstène et le thorium [2], [3], [4].

— La forme parabolique est attribuée par tous les auteurs à un processus de diffusion à travers les couches d'oxydes suffisamment compactes pour isoler la surface métallique des molécules d'oxygène.

Mais, alors que Dunn [5] envisageait simplement la diffusion de l'oxygène vers le métal suivant la loi de Fick [6], Wagner [7], Jost [8], Mott [9], Hoar et Price [10], etc. admettent une double circulation anionique et cationique.

— Les courbes logarithmiques peuvent être expliquées par deux mécanismes. L'un proposé par Cabrera et Mott [11] et applicable seulement aux couches minces, est basé sur l'existence d'un champ électrique intense à la surface du métal. L'autre, dû à Evans [12] repose sur la formation de défauts dans les couches d'oxydes.

— A ces trois importants groupes de lois d'oxydation, il faut ajouter les lois de la forme $y^n = kt$ (n étant un nombre quelconque) observées par certains auteurs [13].

Pour des raisons d'ordre pratique et théorique, il serait particulièrement intéressant de prévoir la forme des courbes d'oxydation connaissant certaines constantes physiques du métal et de l'oxyde.

C'est dans ce but que Pilling et Bedworth [1] ont établi des règles d'oxydation, généralisées à la cinétique hétérogène par d'autres auteurs [14].

Pilling et Bedworth pensaient que, dans l'oxydation des métaux à température constante, la structure de l'oxyde formé ainsi que les courbes d'oxydation, étaient déterminées (à condition que l'oxyde ne soit pas volatil) par le rapport

$$\varphi = \frac{\text{volume de l'oxyde formé}}{\text{volume du métal lui ayant donné naissance}}.$$

Lorsque $\varphi < 1$, la couche d'oxyde serait poreuse, et les courbes linéaires.

Lorsque $\varphi > 1$, la courbe d'oxyde obtenue serait compacte et les courbes paraboliques.

En fait, la forme des courbes expérimentales diffère parfois de celle prévue par ces dernières règles [15], certains facteurs difficilement mesurables pouvant influencer fortement la cinétique : les défauts mécaniques, l'état de surface, les impuretés du métal, celles de l'atmosphère, etc.

La différence entre le volume occupé par l'oxyde et celui du métal qui lui donne naissance crée des tensions mécaniques dans la couche d'oxyde. Quand la couche d'oxyde est suffisamment plastique, elle reste compacte; dans le cas contraire, les tensions provoquent des défauts mécaniques qui influencent la cinétique d'oxydation [12], [16], [17].

De même, cette cinétique peut être fortement influencée par l'état de surface du métal ainsi que l'ont mis en évidence Chaudron et ses collaborateurs [18], [19], [20].

Il apparaît donc indispensable de préciser l'influence de ces différentes variables sur la cinétique d'oxydation de l'uranium. Ainsi, dans notre étude sur l'application des règles de Pilling et Bedworth à la cinétique d'oxydation de l'uranium, il est nécessaire de préciser l'influence des différentes variables : état de surface du métal, composition de l'atmosphère oxydante, température de réaction.

Les oxydes d'uranium obtenus par attaque du métal dans l'air ou l'oxygène ont des compositions qui varient de UO_2 à U_3O_8 et des rapports φ compris entre 1,96 et 2,63.

L'application des règles de Pilling et Bedworth à l'oxydation de l'uranium permettrait de prévoir des courbes d'attaque de forme parabolique, ce qui, nous le verrons, n'est pas vérifié par nos résultats expérimentaux.

B. — Produits d'oxydation.

L'étude des oxydes d'uranium a fait l'objet de nombreux travaux [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28] Les principaux oxydes observés sont [29] :

UO cubique à faces centrées.....	$a = 4,91 \text{ \AA}$
UO_2 » » »	$a = 5,46$
U_3O_7 » » »	$a = 5,40$
U_3O_8 orthorhombique.....	$\left\{ \begin{array}{l} a = 6,70 \\ b = 3,98 \\ c = 4,14 \end{array} \right.$
UO_3 hexagonal.....	$\left\{ \begin{array}{l} a = 3,963 \\ c = 4,160 \end{array} \right.$

L'oxydation de l'uranium métallique conduirait d'après Lories [30], suivant la température :

- à l'oxyde UO_2 stable jusqu'à 150°C ;
- à l'oxyde U_3O_7 stable de 200 à 250°C ;
- à des oxydes de structure orthorhombique au-dessus de 250°C , dont la composition s'étendrait de $\text{UO}_{2,50}$ à UO_3 et comprendrait U_3O_8 .

Ces résultats nous donnent une idée de la diversité des oxydes observés. Nous n'attacherons pas au cours de notre étude une très grande importance aux températures délimitant les domaines de stabilité, ces températures variant avec les auteurs : par exemple, d'après Grønvold et Haraldsen [23], UO_2 serait stable jusqu'à 120°C et non jusqu'à 150°C .

C. — Essais préliminaires. Oxydation de l'uranium à l'air. Échantillons et matière première.

L'uranium que nous avons utilisé nous avait été fourni par le Commissariat à l'Énergie atomique; sa pureté était voisine de 99,8 %. Nous donnons à titre d'indication l'analyse de l'uranium que nous avons utilisé dans la plupart de nos essais (en p. p. m.).

B.	Cr.	Cu.	Fe.	Mn.	Ni.	Si.
0,1-0,2	7	24	33	5	10	100

Les échantillons que nous avons oxydés se présentaient sous forme de barreaux de $25 \times 2 \times 2 \text{ mm}$, afin de permettre facilement un contrôle dilatométrique de la texture cristalline.

Les échantillons, polis d'abord mécaniquement jusqu'à la potée 3/0, l'étaient ensuite électrolytiquement. Différents bains de polissage ont été utilisés [31], [32], [33], mais les meilleurs états de surface ont été obtenus

avec les bains acétochromiques. Ainsi, d'excellents polissages peuvent être réalisés par exemple avec les bains :

I. $\left\{ \begin{array}{l} 500 \text{ cm}^3 \text{ d'acide acétique pur,} \\ 65 \text{ g d'acide chromique,} \\ 65 \text{ cm}^3 \text{ d'eau;} \end{array} \right.$

Tension : 15 à 20 V,

Densité de courant : 0,5 à 1 A/cm²,

Durée de polissage : 30 s à 10 mn.

II. $\left\{ \begin{array}{l} 380 \text{ cm}^3 \text{ d'acide acétique,} \\ 200 \text{ g d'acide chromique,} \\ 170 \text{ cm}^3 \text{ d'eau;} \end{array} \right.$

Tension : 10 à 20 V,

Densité de courant : 1 à 2 A/cm²,

Durée de polissage : 5 à 15 s.

Technique expérimentale.

Les essais d'oxydation à l'air ont été effectués au moyen de la thermobalance de Chevenard. Selon les essais, nos échantillons étaient soit suspendus à un crochet, soit placés dans un creuset. La sensibilité variable de cet appareil a été utilisée notamment de 0,3 à 1,5 mg/mm.

Pour effectuer des essais d'oxydation dans l'oxygène ou dans des mélanges gazeux déterminés, on a fait circuler le gaz ou le mélange gazeux (toujours en surpression par rapport à la pression atmosphérique) dans un manchon en silice placé à l'intérieur du four de chauffage.

Résultats expérimentaux.

Si l'oxydation est effectuée à température constante, on constate que pour des échantillons polis électrolytiquement :

— de 150 à 220°C, les courbes obtenues sont de forme parabolique au début de l'oxydation et deviennent linéaires quand l'oxydation se poursuit (*fig. 1*). On observe parfois une période d'induction peu reproductible dans l'oxydation à l'air (nous avons précisé ce point dans l'étude de l'oxydation dans l'oxygène).

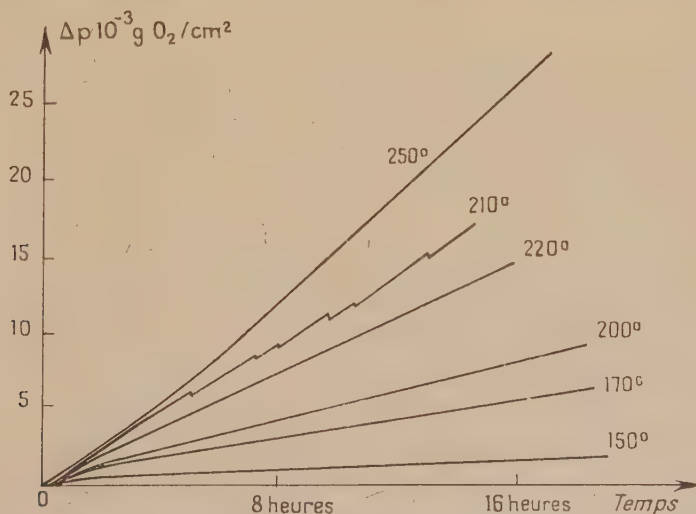


Fig. 1. — Oxydation de l'uranium à l'air; courbes de thermopésée de 150 à 250°C.

Au voisinage de 200°C, les courbes présentent des irrégularités dues probablement au défaut d'élasticité de la couche d'oxyde qui se détache avec violence du métal de base et jaillit en partie à l'extérieur du creuset; ces irrégularités dans les courbes d'oxydation sont dues uniquement aux brusques variations de poids causées

par une perte de l'oxyde éliminé du creuset, et ne doivent en aucune manière être attribuées à la cinétique d'oxydation elle-même. Un phénomène analogue est observé aux environs de 600°C.

— de 250 à 375°C, les courbes sont linéaires pendant une courte durée (10 mn à 1 h), la vitesse croît ensuite avec la durée de l'oxydation (fig. 2);

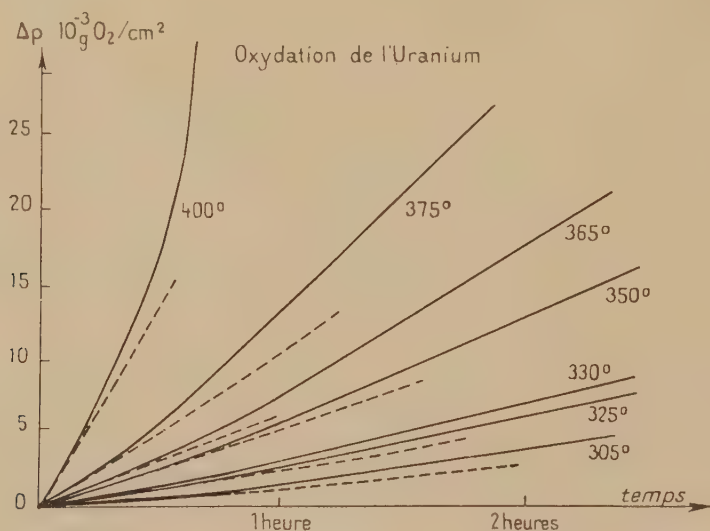


Fig. 2. — Oxydation de l'uranium à l'air de 305 à 400°C; courbes de thermopésée.

— entre 400 et 450°C environ, apparaissent des anomalies de cinétique caractérisées par des accroissements brusques et successifs suivis de diminutions de la vitesse de réaction (fig. 3);

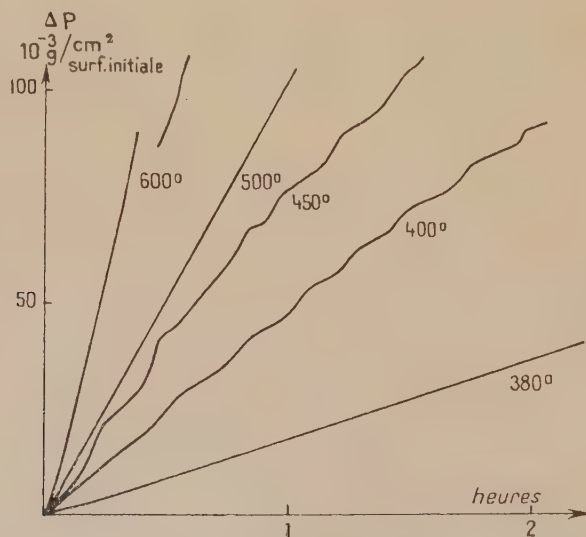


Fig. 3. — Oxydation de l'uranium à l'air de 380 à 600°C; courbes de thermopésée.

— de 500 à 600°C, les courbes sont sensiblement linéaires (fig. 6) si l'on excepte certaines irrégularités analogues à celles observées aux environs de 200°C.

La courbe $\log(\text{vitesse initiale}) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sensiblement linéaire de 300 à 400°C montre que l'énergie d'activation de l'oxydation est, dans ce domaine de température, de 22 ± 2 kcal.

II. — ÉTUDE DES ANOMALIES D'OXYDATION CONSTATÉES AUX ENVIRONS DE 400° C.

Les vitesses d'oxydation et la chaleur de formation des oxydes étant particulièrement élevées, il est assez naturel de penser que les anomalies d'oxydation observées sont dues en partie à un échauffement des échantillons au moyen de la chaleur produite par la réaction. Aussi, avons-nous tout d'abord étudié l'échauffement des échantillons en cours d'oxydation.

A. — Échauffement des échantillons au cours d'une oxydation.

1° Le calcul exact des élévations de température produites au cours de l'oxydation serait très complexe, aussi nous sommes-nous contentés d'un calcul approximatif en admettant les mêmes hypothèses que Gulbransen dans le cas du fer [34].

Considérons la réaction d'oxydation à l'air d'un échantillon d'uranium, au-dessus de 350° C :



A 375° C, par exemple (échantillon de 1,8 g), il y a formation de 2,3 mg de U_3O_8 , avec dissipation de

$$\frac{3 \times 281,7 \times 2,3}{842} = 2,31 \text{ cal/mn.}$$

Si l'on néglige les pertes calorifiques, la chaleur spécifique de l'uranium à 375° C étant 8,5 cal/degré/at.-g [29] et la capacité calorifique d'un échantillon de

$$\frac{8,5 \times 1,8}{238} = 0,06 \text{ cal/degré,}$$

la température s'élèverait alors de

$$\Delta t = \frac{2,31}{0,06} = 38,5 \text{ par minute.}$$

A 400° C, le même calcul donne une élévation de 1000° C par minute ($\Delta t = 7^{\circ},45$ par minute dans l'oxydation du fer à 1000° K).

La valeur très élevée de l'échauffement calculé en négligeant les pertes calorifiques ne doit pas nous étonner dans le cas de l'oxydation de l'uranium car ce métal est caractérisé par une grande vitesse d'oxydation (la vitesse d'oxydation à 680° K est 20 fois plus grande que la vitesse d'oxydation du fer à 1000° K) et par une plus faible chaleur spécifique (C_p en cal/degré/g à 680° K est 4,5 fois plus faible pour l'uranium que C_p à 1000° K pour le fer).

2° Il est possible d'évaluer l'échauffement des échantillons à partir des variations de vitesse d'oxydation constatées expérimentalement.

Nous avons vu dans l'oxydation de l'uranium à l'air que les courbes obtenues à la thermobalance indiquaient une accélération dans les isothermes d'oxydation effectuées au-dessus de 300° C.

En supposant l'accélération de la vitesse de réaction due uniquement à la variation de température de l'échantillon, on peut calculer la température atteinte théoriquement par l'échantillon en un temps donné :

Si Q , énergie d'activation de l'oxydation; T_1 , T_2 , températures absolues; V_1 , V_2 , vitesses d'oxydation correspondantes et A étant une constante, on a

$$V_1 = A e^{-\frac{Q}{RT_1}},$$

$$V_2 = A e^{-\frac{Q}{RT_2}};$$

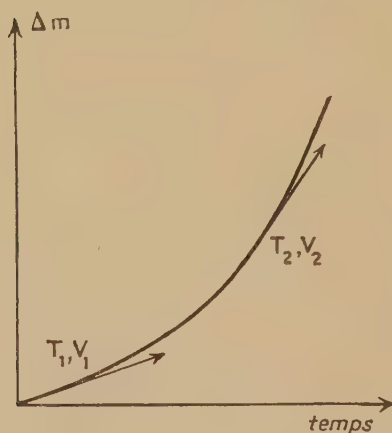
d'où

$$\log \frac{V_2}{V_1} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{Q} \log \frac{V_2}{V_1}.$$

Les élévations de température ainsi calculées à partir des courbes d'oxydation sont, après 1 h d'oxydation

$$\begin{aligned}\Delta t^{\circ}\text{C} &= 19 \text{ à } 305^{\circ}\text{C}, \\ &= 9 \text{ à } 350^{\circ}\text{C}, \\ &= 12 \text{ à } 375^{\circ}\text{C}.\end{aligned}$$



3° La détermination expérimentale des élévations de température (fig. 4) montre que si la température d'oxydation est comprise entre 300 et 375° C :

$$\begin{aligned}\Delta t^{\circ}\text{C} &= 2 \text{ à } 305^{\circ}\text{C}, \\ &= 10 \text{ à } 350^{\circ}\text{C}, \\ &= 13 \text{ à } 375^{\circ}\text{C}.\end{aligned}$$

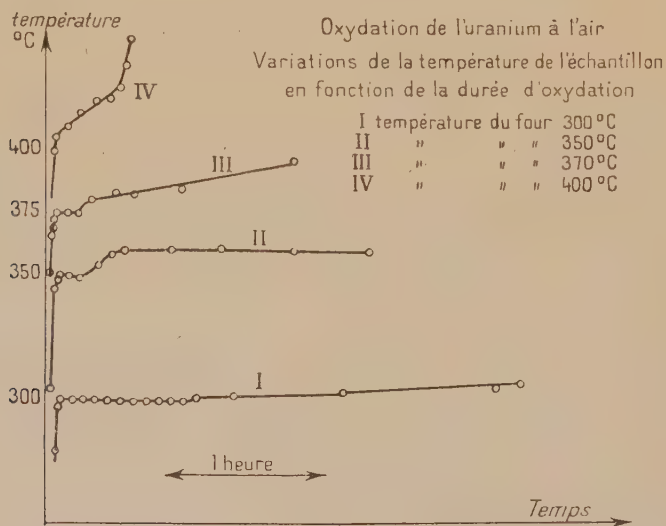


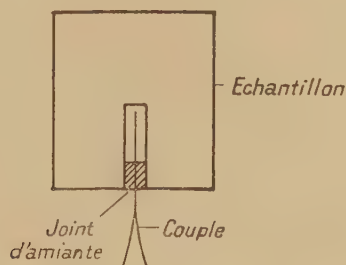
Fig. 4. — Échauffement des échantillons au moyen de la chaleur produite par l'oxydation.

L'échauffement de l'échantillon peut alors expliquer l'accélération de la vitesse de réaction observée au-dessus de 350° C.

Au-dessous de 350° C, les élévations de température mesurées et calculées ne sont pas du même ordre. Il est nécessaire de faire intervenir un mécanisme différent pour expliquer l'accélération de la vitesse de réaction dans ce domaine de température. Les phénomènes seraient dus, comme nous l'exposerons en détail plus loin, à une modification de la réactivité du métal au cours de l'oxydation.

Si la température de l'essai est comprise entre 400 et 450° C environ, on note un échauffement progressif de

l'échantillon. Sa température atteint un maximum, puis s'abaisse jusqu'au voisinage de celle du four, et les mêmes phénomènes se répètent. La courbe représentant la variation de température des échantillons en fonction du



temps présente alors une série de maxima et de minima successifs, les échauffements correspondant aux maxima pouvant dépasser 200° C (fig. 5).

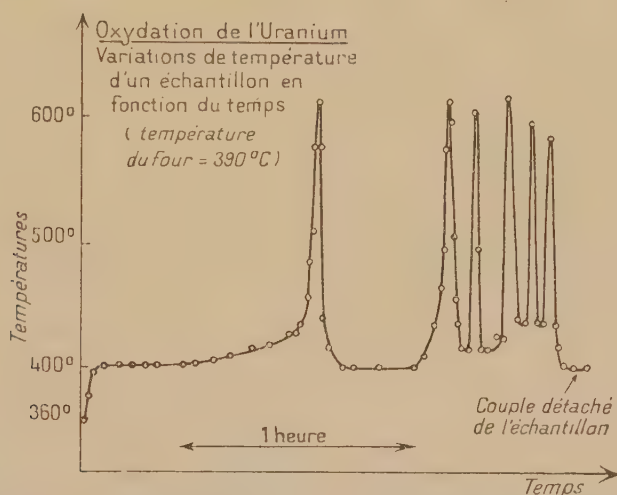


Fig. 5. — Échauffement pseudo-périodique d'un échantillon au cours de son oxydation à 390° C.

Si la température d'oxydation est supérieure à 450° C, il y a dès le début de l'oxydation un échauffement brutal de 100 à 200° C, qui reste à peu près constant pendant la durée de l'oxydation.

B. — Interprétation des anomalies de cinétique et d'échauffement.

Les anomalies de cinétique, caractérisées par des courbes en « escaliers », et les anomalies d'échauffement, caractérisées par une suite de maxima successifs, se produisent dans des conditions expérimentales identiques : oxydation à l'air aux environs de 400° C. Dans ces conditions, les courbes d'échauffement (fig. 5) présentent une grande analogie avec les courbes dérivées des courbes d'oxydation (fig. 6 et 7) [courbes $\frac{dm}{dt} = f(t)$]. Cette analogie indique la relation étroite qui existe entre les anomalies d'échauffement et de cinétique. Par suite, on peut en déduire soit que les anomalies d'échauffement provoquent des anomalies de cinétique, soit que les anomalies de cinétique provoquent des anomalies d'échauffement; même dans cette hypothèse, l'échauffement influence nécessairement la cinétique, suivant la loi d'Arrhénius :

$$v = A e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Pour interpréter ces phénomènes, il convient d'expliquer :

- l'échauffement progressif des échantillons accompagné d'une accélération de la vitesse d'oxydation;
- La pseudo-périodicité du phénomène.

1° Une influence de l'échauffement des échantillons sur la cinétique d'oxydation a déjà été constatée pour de nombreux métaux : Ca, Mg, Th, Ce, U, caractérisés par une vitesse d'oxydation élevée ainsi que par une grande énergie de formation des oxydes.

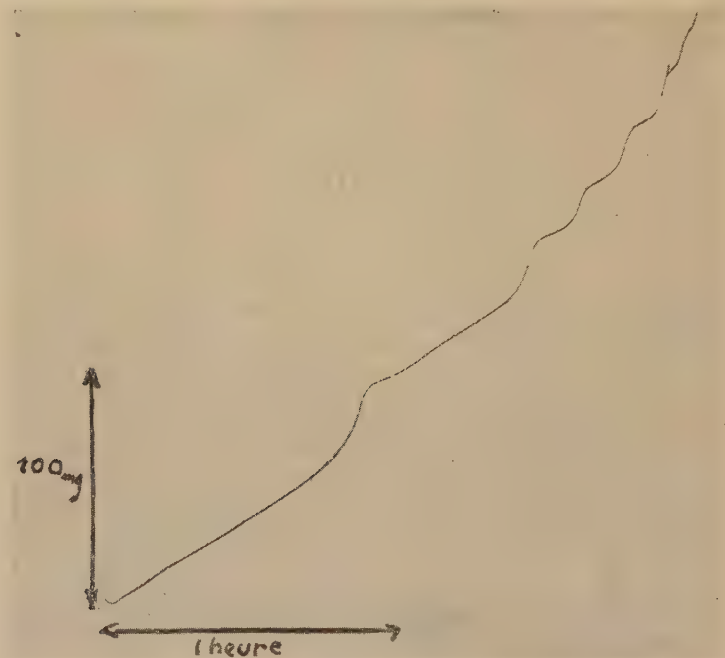


Fig. 6. — Courbe de thermopésée, oxydation à 390° C.

Les auteurs admettent en général que la couche d'oxyde qui se forme à la surface de l'échantillon joue un rôle important dans son échauffement en l'isolant thermiquement.

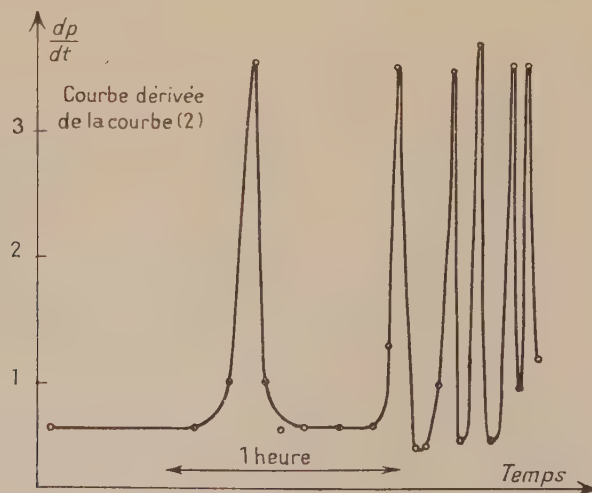


Fig. 7. — Courbe représentant les variations de la vitesse d'oxydation à 390° C en fonction du temps (déduite de la figure 6).

Nous avons en premier lieu effectué des essais d'oxydation sur du magnésium et nous avons obtenu une confirmation de ces hypothèses. Aux températures supérieures à 550° C l'oxydation, linéaire pendant une durée déterminée, s'accélère rapidement, la chaleur dégagée suffisant à provoquer la vaporisation du magnésium [35] et son inflammation très rapide (fig. 8).

La portion linéaire des courbes diminue de longueur quand la température d'oxydation s'élève, ce qui semble dû au fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde nécessaire pour isoler thermiquement l'échantillon est atteinte d'autant plus rapidement que la vitesse d'oxydation est plus élevée.

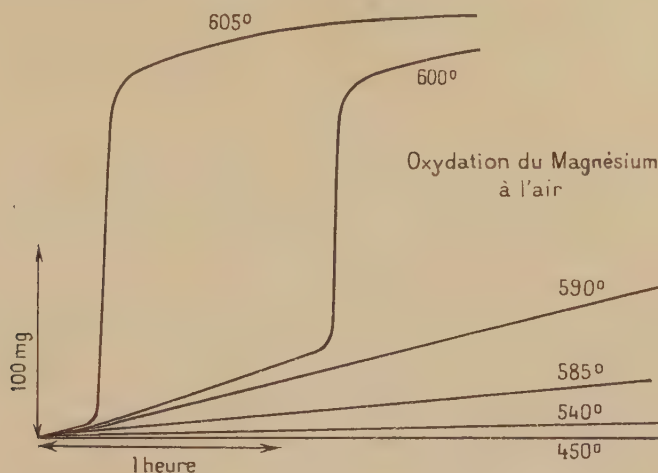


Fig. 8. — Oxydation du magnésium à l'air.

Nous avons d'autre part constaté que si les échantillons d'uranium sont suffisamment minces, les courbes d'oxydation obtenues aux environs de 400°C présentent une très grande analogie avec celles que nous avons obtenues sur le magnésium. Cette analogie nous fait penser que l'isolement thermique de l'échantillon par sa couche d'oxyde doit permettre d'expliquer en partie la forme des courbes d'oxydation de l'uranium aux environs de 400°C .

2° Une explication possible de la pseudo-périodicité des anomalies d'oxydation de l'uranium à l'air aux

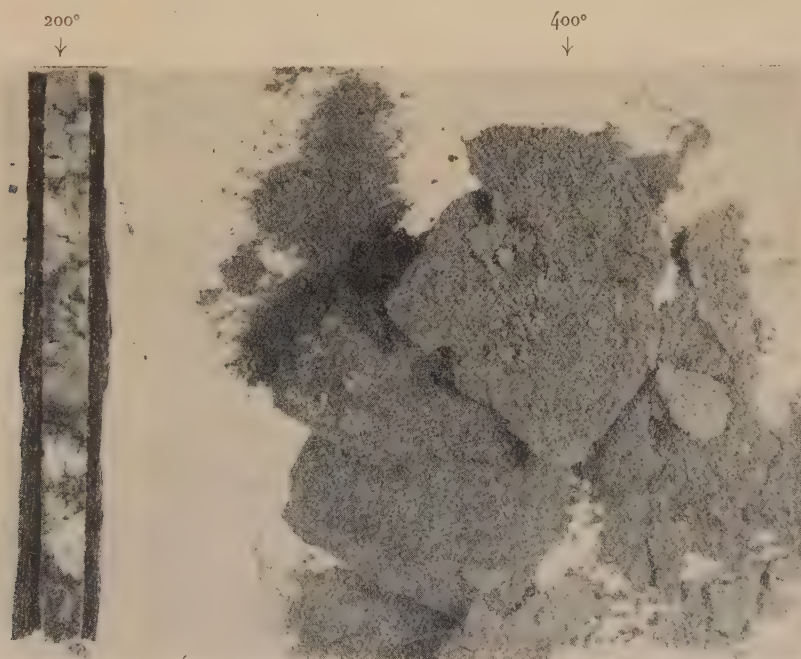


Fig. 9. — Oxyde obtenu par oxydation de l'uranium à l'air. ($\times 3$)

environs de 400°C nous est suggérée par deux faits expérimentaux importants :

Alors que l'oxydation d'échantillons minces (épaisseur : $< 0,3\text{ mm}$) conduit à des courbes analogues à celles

obtenues sur le magnésium au-dessus de 550°C; l'oxydation d'échantillons plus épais se traduit par des courbes en « escaliers » constituées par une succession « d'anomalies élémentaires » dont le nombre croît avec l'épaisseur des échantillons.

La couche d'oxyde qui se forme se présente à l'état de feuillets qui se détachent du métal lorsqu'ils atteignent une certaine épaisseur (*fig. 9*).

Les anomalies observées dans l'oxydation de l'uranium à l'air aux environs de 400°C pourraient donc s'expliquer de la façon suivante :

Quand la déperdition de chaleur à travers la couche d'oxyde est suffisante pour éliminer les calories produites par la réaction d'oxydation, le décollement ou la fragmentation d'une couche d'oxyde perméable à l'oxygène n'influencerait pas notablement la cinétique d'oxydation; c'est ce qu'on constate expérimentalement : de 200 à 350°C, l'oxyde obtenu se présente en général sous forme de feuillets (*fig. 9*) et les courbes d'oxydation sont sensiblement linéaires.

Quand la chaleur produite par l'oxydation est suffisamment élevée (au-dessus de 350°C), l'oxyde formé à la surface du métal provoque un isolement thermique de l'échantillon dont la température s'élève. L'oxydation se poursuit à une vitesse accélérée jusqu'à ce que la couche d'oxyde soit trop épaisse pour rester adhérente au métal; elle se détache ou se disloque. Le métal se refroidit alors jusqu'au voisinage de la température du four. L'oxydation provoque à nouveau l'échauffement de l'échantillon et le processus recommence.

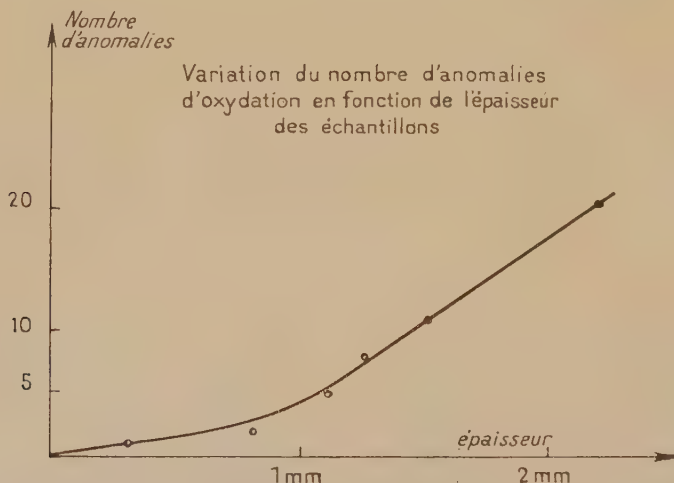


Fig. 10. — Variation du nombre d'anomalies d'oxydation en fonction de l'épaisseur des échantillons.

L'examen approfondi des courbes d'oxydation obtenues de 350 à 450°C apporte une confirmation à cette hypothèse :

— le nombre d'anomalies croît avec l'épaisseur de l'échantillon (*fig. 10*);

— la température à laquelle l'échauffement commence à être sensible décroît quand le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ des échantillons croît.

L'échauffement est en effet proportionnel à la quantité de chaleur fournie par la réaction, par suite à la surface de l'échantillon et varie en raison inverse de la capacité calorifique de l'échantillon, donc du volume de celui-ci.

— La longueur des paliers décroît quand la durée de l'oxydation croît, dans la mesure où le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ augmente sensiblement.

— La longueur des paliers décroît aussi quand la vitesse d'oxydation croît. Cette longueur est en effet fonction du temps nécessaire à la formation d'une couche d'oxyde suffisamment épaisse pour isoler thermiquement l'échantillon; elle varie donc en raison inverse de la vitesse d'oxydation.

On note en effet une disparition progressive de ces anomalies quand la température de l'essai ou quand la pression partielle de l'oxygène dans le gaz oxydant croissent (*fig. 3 et 11*).

Ainsi l'hypothèse selon laquelle les anomalies d'échauffement provoquent des anomalies de cinétique reçoit

de nombreuses confirmations expérimentales, contrairement à d'autres hypothèses qui pourraient être envisagées (par exemple, celles qui ont été proposées pour expliquer les anomalies observées dans l'oxydation du cuivre [1], des aciers inoxydables [36] et de l'aluminium [15]).

En conclusion, les anomalies observées dans l'oxydation de l'uranium à l'air semblent s'expliquer par l'échauffement des échantillons grâce à la chaleur produite par la réaction. Cet échauffement est influencé par les variations

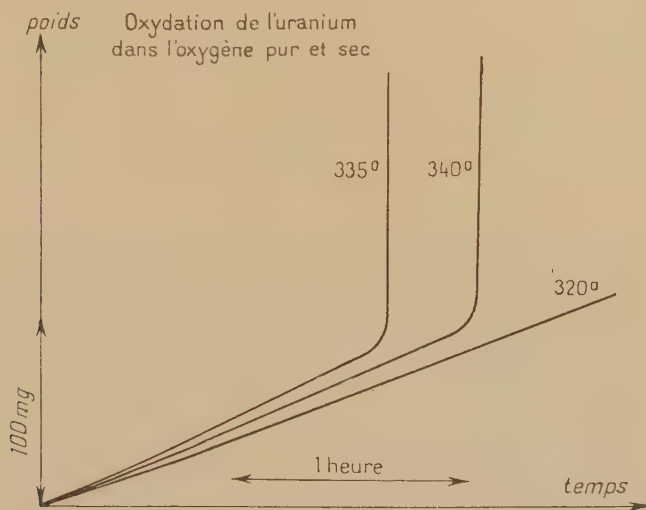


Fig. 11. — Oxydation de l'uranium dans un courant d'oxygène sec; courbes de thermopésée.

d'isolement thermique causées par la formation puis par le décollement de la couche d'oxyde. Ce phénomène n'est peut être pas le seul à provoquer les anomalies constatées, mais il entre en majeure partie dans leur mécanisme de formation.

III. — INFLUENCE DE DIFFÉRENTS FACTEURS DANS L'OXYDATION DE L'URANIUM.

A. — Description de l'appareil utilisé pour suivre la cinétique.

Il nous fallait disposer, pour cette étude, d'un appareil permettant :

- d'étudier des cinétiques d'attaque dans des atmosphères gazeuses déterminées : oxygène sec et humide, mélange oxygène-azote, hydrogène, azote;
- d'effectuer un dégazage de nos échantillons, avant de les attaquer;
- d'étudier avec une sensibilité assez grande des réactions trop lentes pour être étudiées à la thermobalance.

Dans ce but, nous avons construit au laboratoire un appareil dans lequel la vitesse de réaction est déterminée par les variations de pression dues à la consommation d'oxygène, d'hydrogène ou d'azote (fig. 12 et 13). Signalons à ce propos, que, d'autres auteurs [37], [38], [39] ont décrit des appareils fondés sur un principe analogue. Dans notre appareil, les variations de pression sont mesurées à volume constant par un manomètre différentiel à phtalate de butyle (densité : 1,036). Ces mesures sont effectuées sous des pressions telles que leur variation n'influence pas sensiblement la cinétique.

Pour les soustraire aux courants de convection, les éléments de l'appareil, à l'exception du tube laboratoire, sont placés dans une enceinte thermiquement isolante.

La sensibilité de l'appareil peut être modifiée en faisant varier le volume compris entre le manomètre et le tube laboratoire.

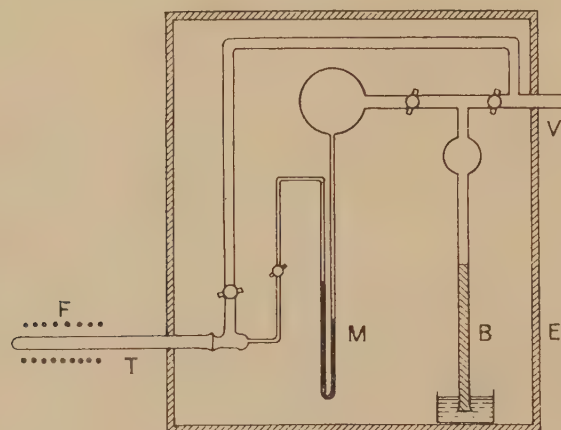
Un tel appareil semble, *a priori*, être très sensible aux variations de la température ambiante : aussi est-il intéressant de calculer la limite supérieure de l'erreur que nous pourrions prévoir théoriquement sur nos mesures :

1° Pour une variation de température de l'ensemble de l'appareil, la variation de pression indiquée par le manomètre différentiel est négligeable : en effet, si l'on appelle v_1 et v_2 les volumes utiles en communication avec

chacune des branches du manomètre, on a, en supposant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits :

$$p_1 v_1 = RT,$$

$$p_2 v_2 = RT.$$



- T Tube laboratoire
M Manomètre à phtalate de Butyle
V Arrivée du vide secondaire
B Tube barométrique pour introduire les gaz
E Enceinte isolante
F Four

Fig. 12. — Schéma de principe de l'appareil utilisé pour l'étude des cinétiques d'oxydation, d'hydruration et de nitruration de l'uranium.

Les tubes barométriques (calibrés) sont tels que les variations de volume dues au déplacement du niveau du phtalate sont négligeables par rapport à v_1 et v_2 , par suite

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta p_1}{p_1} = \frac{\Delta p_2}{p_2}$$

et le niveau du phtalate reste immobile.

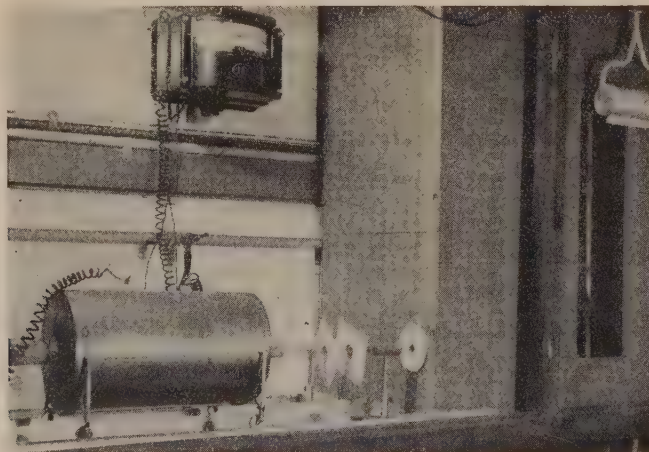


Fig. 13 a. — Appareil utilisé pour l'étude des cinétiques d'oxydation, d'hydruration et de nitruration de l'uranium.

Vue de l'appareil placé dans l'enceinte isolante destinée à le soustraire aux courants de convection.

D'autre part, l'erreur commise dans la lecture de la variation de pression $p_1 - p_2 = \delta p$ ne dépend pas, en

général, de la dilatation du verre et du phtalate de butyle du manomètre

$$\delta p = h \mu g.$$

$$\frac{\Delta(\delta p)}{\delta p} = \frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta \mu}{\mu}, \quad \text{avec} \quad \frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta h_1}{h_1} + \frac{\Delta l}{l};$$

h , dénivellation;

μ , densité du phtalate;

$\frac{\Delta h_1}{h_1}$ étant l'erreur de lecture et $\frac{\Delta l}{l}$ la dilatation relative du verre (5 à $6 \cdot 10^{-6}$ par degré);

$\frac{\Delta \mu}{\mu}$ étant égal à environ 10^{-3} par degré peut être souvent négligé, sauf lors de déterminations très précises de pressions (analyses d'hydrures), pour des dénivellations importantes, car dans ce cas $\frac{\Delta h_1}{h_1} \sim 2 \cdot 10^{-3}$.

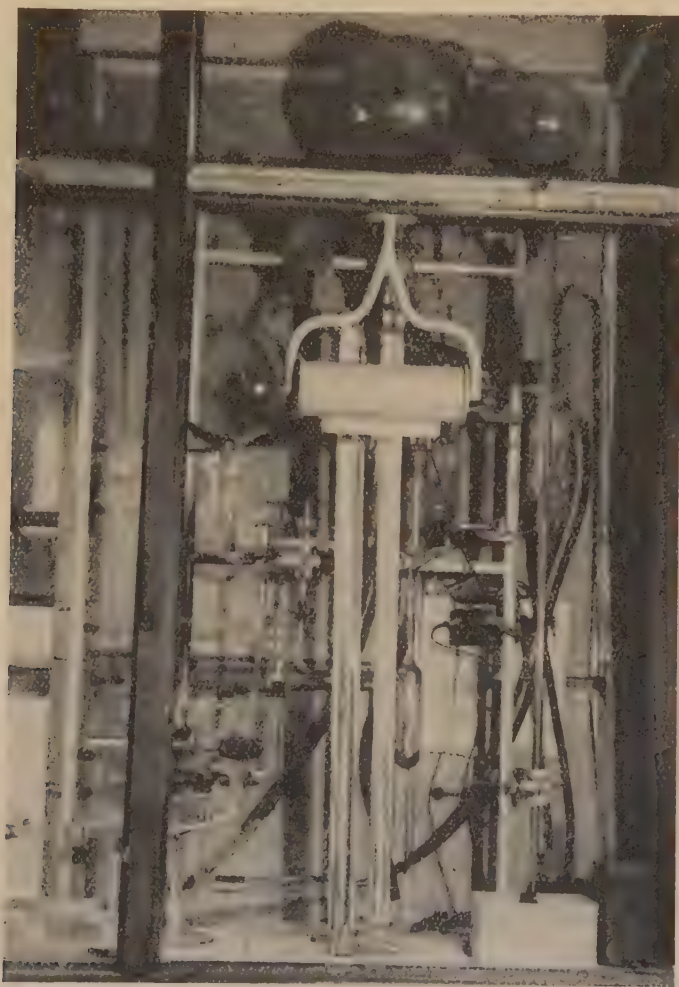


Fig. 13 b_1 — Appareil utilisé pour l'étude des cinétiques d'oxydation, d'hydruration et de nitruration de l'uranium.
Vue d'ensemble de l'appareil lorsque l'enceinte isolante est retirée.

2° Toute variation de température entre v_1 et v_2 entraîne une variation de pression telle que

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{\Delta T}{T}.$$

Ainsi, pour une pression de 200 mm de mercure, comme c'est le cas dans la majorité de nos essais, la variation de température nécessaire pour faire varier le niveau du manomètre de 1 mm est

$$\Delta T = \frac{293}{13 \times 200} = 0^{\circ},13.$$

La condition $\Delta t < 0^{\circ},13$ est remplie grâce à l'enceinte isolante dans laquelle se trouve l'appareil.

Il est indispensable de maintenir le tube laboratoire à température constante pour éviter les variations du « zéro de l'appareil ». Ceci est réalisé par un réglage précis de l'intensité de chauffage du four soigneusement calorifugé. On peut d'ailleurs limiter le volume gazeux chauffé en plaçant à l'intérieur du tube laboratoire un cylindre plein en silice.

L'erreur absolue constatée pratiquement dans nos déterminations de pressions était, en prenant les précautions indiquées, inférieure à 1 mm de phtalate.

Étalonnage de l'appareil.

Il est effectué en oxydant un poids connu d'uranium (ou d'un autre métal) placé dans un petit tube en silice ouvert à une extrémité qu'on pèse avant et après oxydation (différence = m_1).

Soit p_1 et p_2 les variations de pressions (en millimètres de phtalate) indiquées par le manomètre différentiel et correspondant à des variations de masse m_1 et m_2 :

$$\begin{aligned} \frac{m_2}{m_1} &= \frac{p_2}{p_1}, \\ m_2 &= \frac{m_1}{p_1} p_2. \end{aligned}$$

L'erreur commise sur m_2 étant

$$\frac{\Delta m_2}{m_2} = \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta p_1}{p_1} + \frac{\Delta p_2}{p_2}.$$

elle varie avec la sensibilité utilisée et pour les deux sensibilités que nous avons principalement utilisées :

1° *Faible sensibilité* :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m_2}{m_2} &= \frac{2}{2 \times 460} + \frac{1}{500} + \frac{\Delta h_2}{p_2}, \\ \frac{\Delta m_2}{m_2} &= \frac{3}{1000} + \frac{\Delta p_2}{p_2}, \end{aligned}$$

Δp_2 étant toujours inférieur à 1 mm de phtalate.

2° *Grande sensibilité*. — La variation de masse m_1 est mesurée au moyen d'une semi-microbalance dont la précision est supérieure au 1/20^e de milligramme :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m_2}{m_2} &= \frac{1}{270} + \frac{1}{500} + \frac{\Delta p_2}{p_2}, \\ \frac{\Delta m_2}{m_2} &= \frac{6}{1000} + \frac{\Delta p_2}{p_2}. \end{aligned}$$

La limite supérieure de Δp_2 étant toujours de 1 mm de phtalate.

B. — Influence de la composition de l'atmosphère oxydante.

1° *Oxydation dans l'oxygène sec*. — Les échantillons, polis électrolytiquement, sont oxydés sous une pression initiale de 200 mm de mercure d'oxygène de pureté commerciale séché et décarbonaté sur P_2O_5 , gel de silice, KOH. Les essais sont effectués dans l'appareil qui vient d'être décrit.

Au-dessous de 300° C, les courbes d'oxydation isotherme présentent une période d'induction déjà signalée [40] et attribuée à la mise en température de l'échantillon. La mesure de la température au sein de l'échantillon nous permet d'affirmer que cette période d'induction n'est pas uniquement due à la mise en température, sa durée étant plus importante (fig. 14). L'allure de la courbe représentant la durée de la période d'induction en fonction de la température d'oxydation semble indiquer qu'un dégazage de l'échantillon est responsable de cette période

d'induction. Cette hypothèse est vérifiée par le fait que si l'on chauffe sous vide l'échantillon d'uranium, à une température égale ou supérieure à celle de l'essai, l'oxydation se produit ensuite sans période d'induction. Ce phénomène serait sans doute analogue à celui observé par Campbell et Thomas dans l'oxydation du cuivre [38].

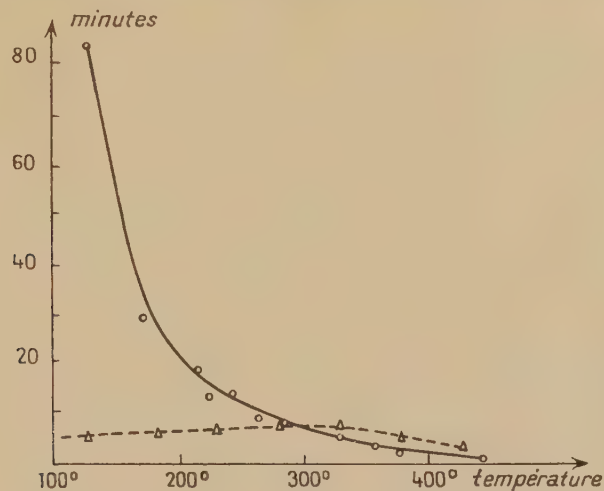


Fig. 14. — Oxydation de l'uranium : périodes d'induction et durées de mise en température des échantillons.
 — Périodes d'induction dans l'oxydation de l'uranium.
 - - - - - Durée de mise en température des échantillons.

La forme des courbes d'oxydation varie avec la température de l'essai :

- de 120 à 150° C, elles sont sensiblement paraboliques;
- de 150 à 265° C, elles sont paraboliques au début et linéaires ensuite (fig. 15);

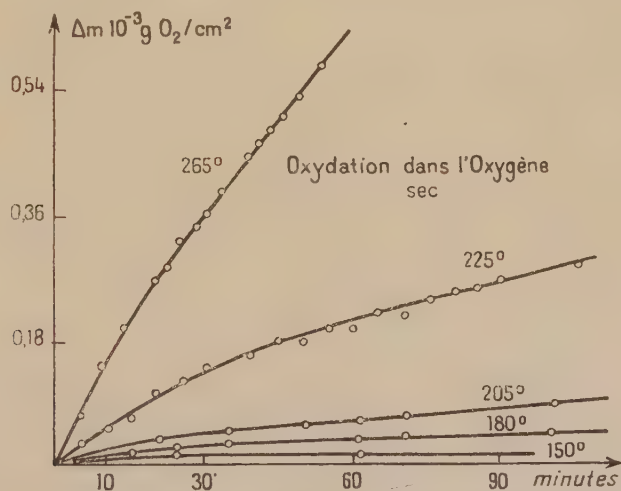


Fig. 15. — Oxydation de l'uranium de 150 à 265° C sous une pression d'oxygène sec égale à 200 mm de mercure;

— au-dessus de 265° C les courbes, de forme parabolique pendant une durée courte (0 à 15 mn), évoluent vers la forme linéaire qui subit, après un certain temps, des déformations correspondant à des accroissements de la vitesse de réaction (fig. 16).

Les courbes d'oxydation ont sensiblement la même forme, que l'oxydation soit effectuée à l'air ou dans l'oxygène. Toutefois, le début de l'oxydation parabolique apparaît nettement jusqu'à 265° C environ dans l'oxygène sec, alors qu'il avait à peu près disparu à 220° C dans l'air.

Les courbes d'oxydation dans l'air ou dans l'oxygène sec sont voisines aux environs de 300°, les vitesses

d'oxydation et la dispersion des résultats sont au contraire, très différentes au-dessous de 300° C. Ainsi, à l'air la vitesse d'oxydation est de 1,03 mg/cm²/h ± 0,3, alors que dans l'oxygène sec, elle est de 0,21 mg/cm²/h ± 0,037.

Au-dessus de 300° C, les vitesses d'oxydation dans l'air ou l'oxygène sec sont très voisines. Elles sont par exemple à 330° C de 3,5 mg/cm²/h dans l'air et de 3,6 mg/cm²/h dans l'oxygène sec.

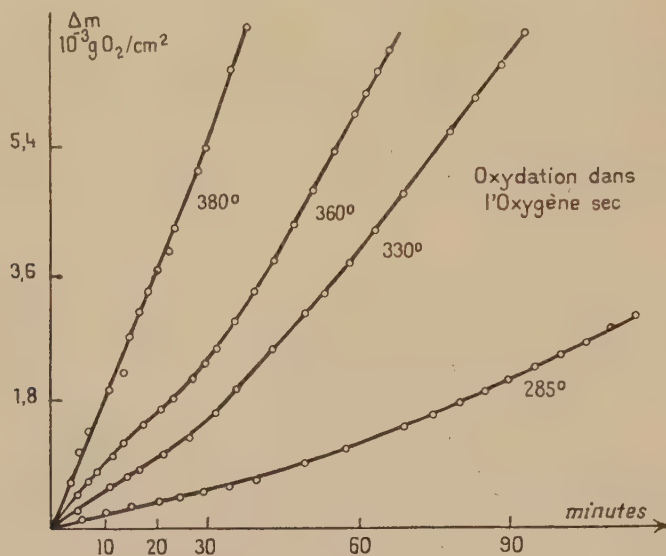


Fig. 16. — Oxydation de l'uranium de 285 à 380° C sous une pression d'oxygène sec égale à 200 mm de mercure.

Il semble, à la suite de ces résultats, que les composantes de l'atmosphère autres que l'oxygène influenceraient la cinétique d'oxydation et que la variation de concentration d'impuretés telle que la vapeur d'eau diminuerait la reproductibilité des essais.

2° *Oxydation dans l'oxygène humide.* — Nos essais ont été effectués en introduisant dans l'appareil 200 mm de mercure d'oxygène chargé de vapeur d'eau par barbotage dans de l'eau à 20° C.

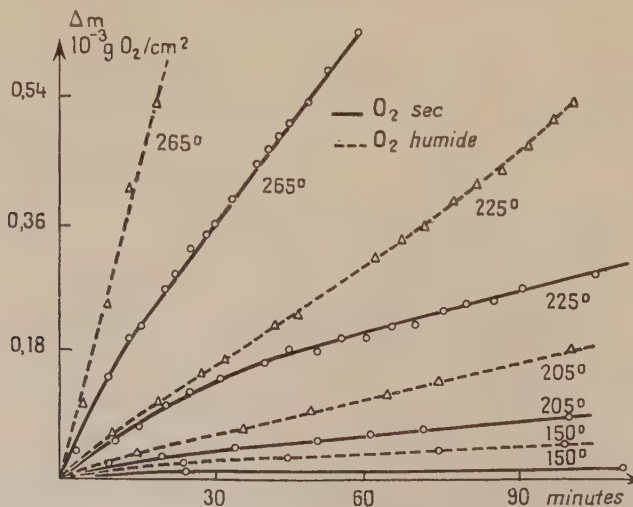


Fig. 17. — Influence de l'humidité sur l'oxydation de l'uranium.

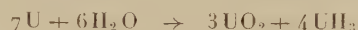
Les résultats (fig. 17 et 18) montrent que la vitesse d'oxydation est nettement accrue par la présence d'humidité de 150 à 250° C, alors que l'humidité est pratiquement sans action au-dessus de 300° C. Les résultats sont peu reproductibles : l'accroissement de vitesse, provoqué par l'humidité, est aux environs de 225° C de 50 à 300 % (fig. 18).

L'influence de la vapeur d'eau ne semble pas due à la formation intermédiaire d'hydrure car :

— L'hydruration se produisant avec une période d'induction, comme nous le verrons dans la troisième partie de notre étude, l'oxydation ne devrait être accrue qu'après un certain temps (1 h au moins dans ce cas), ce qui n'est pas vérifié sur les courbes.

— L'addition d'hydrogène sec (20 mm de mercure) à l'oxygène ne modifie pas sensiblement la vitesse.

Il y aurait plutôt oxydation directe de l'uranium par la vapeur d'eau :



qui serait plus rapide qu'avec l'oxygène [29] et qui influencerait l'oxydation ultérieure dans l'oxygène.

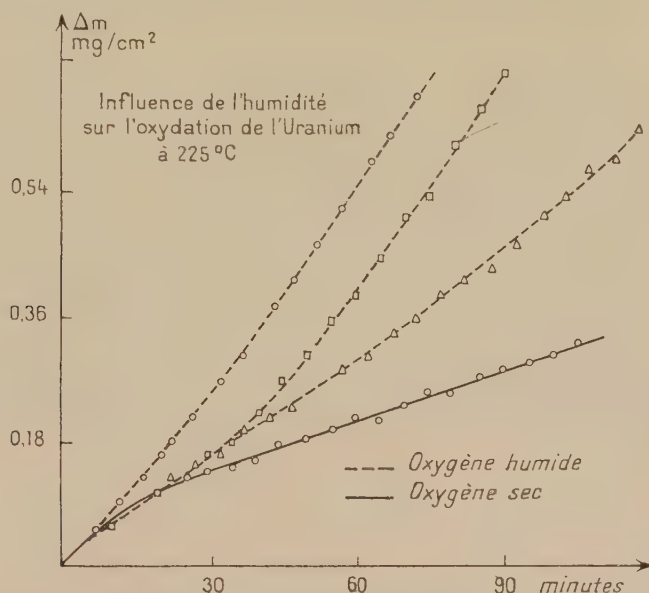


Fig. 18. — Influence de l'humidité sur l'oxydation de l'uranium; on voit que les courbes ne sont pas reproductibles.

3° Oxydation dans l'oxygène additionné d'azote. — La nitruration de l'uranium, comme nous le verrons dans la seconde partie de notre étude, commence à être sensible à 350°C. Au-dessous de cette température, l'azote n'influence pas la vitesse d'oxydation.

C. — Influence de l'anisotropie cristalline.

L'observation micrographique d'échantillons polycristallins oxydés à basse température indiquait que certains cristaux étaient oxydés préférentiellement (fig. 19). Ceci nous conduit à penser que la forte anisotropie cristalline de l'uranium devait influencer la cinétique d'oxydation.

De nombreux auteurs ont étudié les textures obtenues par laminage de l'uranium [41], [42], [43], [44], [45]. D'après ces publications, l'axe [010] s'orienterait dans la direction de laminage. Les coefficients de dilatation étant très différents suivant les axes cristallographiques [29], l'analyse dilatométrique présente une grande sensibilité aux changements de texture, comme l'ont montré Pruna, Lehr et Chaudron [46] et Cabane [47].

Les échantillons que nous avons utilisés étaient obtenus en partant d'uranium brut d'élaboration.

Des plaquettes de 10 mm d'épaisseur étaient laminées jusqu'à 8 mm, avec trois recuits intermédiaires en phase α, sous atmosphère d'argon. Les plaquettes de 8 mm étaient recuites 5 h à 600°C, puis laminées à froid jusqu'à 2 mm. Les tôles obtenues étaient découpées en échantillons de 25 × 2 × 2 mm qu'on polissait mécaniquement.

Nous avons alors préparé deux séries d'échantillons différant par leur texture :

— La première série était obtenue en chauffant des éprouvettes en phase γ (30 mm à 800°C). Le coefficient de dilatation moyen (de 20 à 600°C) était de 17 à 18.10⁻⁶, suivant l'axe longitudinal du barreau.

— Les échantillons de la deuxième série étaient recristallisés en phase α (3 h à 600° C). Le coefficient de dilatation moyen (de 20 à 600° C) variait alors de 6 à $7 \cdot 10^{-6}$.

Par dilatométrie, nous avons ainsi repéré les deux textures différentes : dans la deuxième série, le coefficient de dilatation étant inférieur au coefficient moyen $15 \cdot 10^{-6}$ l'axe [010] est orienté préférentiellement suivant

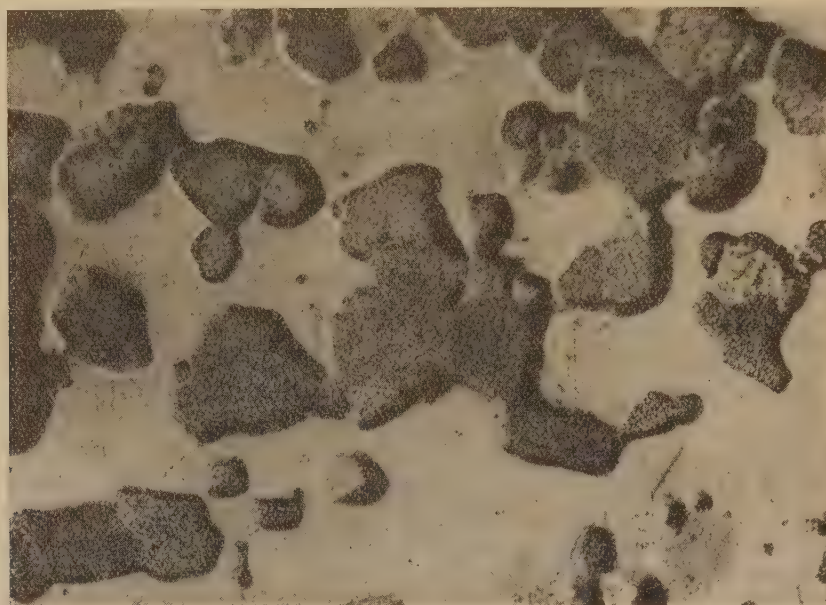


Fig. 19. — Aspect de la surface d'un échantillon d'uranium oxydé à 170° C indiquant l'attaque préférentielle de certains cristaux. ($\times 150$)

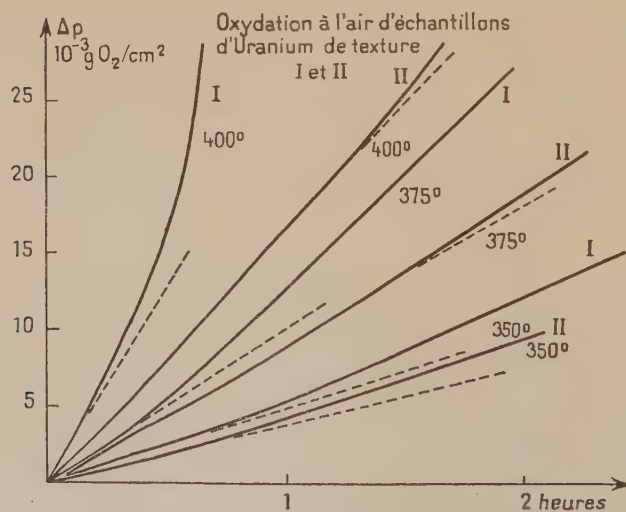


Fig. 20. — Influence de la texture cristalline sur l'oxydation de l'uranium à l'air.

I. Texture correspondant à un coefficient de dilatation de $17 \cdot 10^{-6}$.

II. Texture caractérisée par l'axe [010] parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon le coefficient de dilatation est de 6 à $7 \cdot 10^{-6}$.

l'axe du barreau. Par contre, la première série caractérisée par un coefficient de dilatation supérieur à $15 \cdot 10^{-6}$ ne présente plus la texture de laminage. Pour simplifier l'exposé, nous appellerons (1) la texture des échantillons ayant un coefficient de dilatation de $17 \cdot 10^{-6}$ et (2) la texture des échantillons ayant un coefficient de dilatation de 6 à $7 \cdot 10^{-6}$.

1° *Oxydation à l'air.* — L'oxydation à l'air, effectuée au moyen de la thermobalance de Chevenard, d'échantillons de textures (1) et (2) montre qu'on ne peut différencier avec précision, au-dessous de 350° C, les vitesses d'oxydation initiales correspondant à ces textures.

Au contraire, elles sont nettement différenciées au-dessus de 350° C (*fig. 20*). Ainsi, de 350 à 400° C, on note des différences des vitesses initiales de 13 à 50 %.

2° *Oxydation dans l'oxygène sec.* — Les résultats obtenus dans l'oxydation à l'air ont été complétés par des essais d'oxydation effectués dans l'appareil déjà décrit, sous une pression de 200 mm d'oxygène sec. Dans ces conditions, la vitesse d'oxydation varie, également avec la texture des échantillons étudiés.

L'influence de la texture est d'ailleurs différente suivant le domaine de température étudié. Au-dessous d'une température voisine de 260° C, les échantillons de texture (1) s'oxydent plus lentement que les échantillons de texture (2) pendant toute la durée de l'oxydation (*fig. 21*). Au-dessus de 260° C, au contraire, ce sont les échantillons de texture (1) qui s'oxydent le plus rapidement (*fig. 22*).

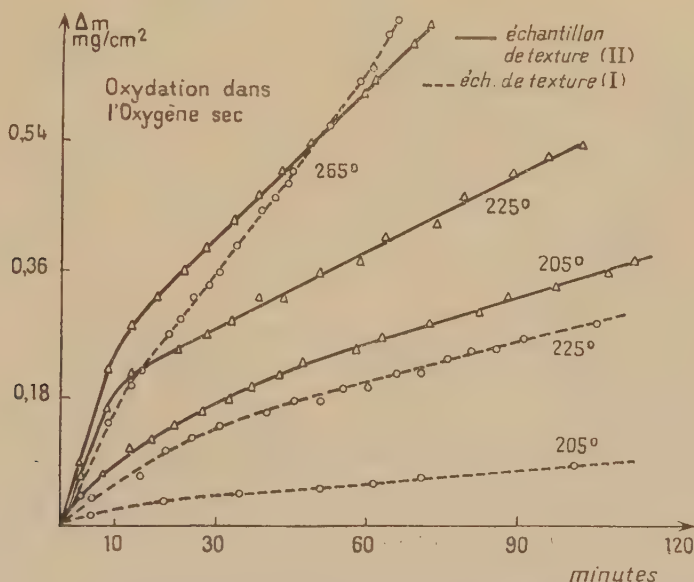


Fig. 21. — Influence de la texture cristalline sur l'oxydation de l'uranium dans l'oxygène sec, de 205 à 265° C.

Un rôle analogue de la température dans l'influence de l'orientation cristalline sur l'oxydation a d'ailleurs été mis en évidence dans l'oxydation du cuivre [48], [49], [50], [51]. Ainsi Rhodin a montré que, de —153 à 50° C, le plan (100) s'oxydait à une vitesse plus grande que le plan (111), alors que Bénard et Talbot ont observé que, à 900° C, le plan (111) s'oxydait à une vitesse plus grande que le plan (100).

L'aspect de nos courbes (*fig. 22*) montre de plus que les échantillons qui présentent les plus grandes vitesses d'oxydation pendant les 5 à 15 premières minutes (texture 2) s'oxydent le moins rapidement ensuite.

Ainsi, on voit que l'épaisseur de la couche d'oxyde, d'une part, et la température, d'autre part, jouent un rôle important dans l'influence de la texture sur l'oxydation de l'uranium.

3° *Oxydation en milieu aqueux.* — Nous venons d'étudier l'influence de l'anisotropie cristalline sur l'oxydation sèche de l'uranium dans l'oxygène et dans l'air. Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus dans l'oxydation en milieu aqueux, par exemple dans des solutions d'acide nitrique, chromique et sulfurique.

Morize, Lacombe et Chaudron [52] ont montré que la mesure du potentiel de dissolution pouvait être utilisée pour suivre l'oxydation d'un métal, les variations d'épaisseur de la couche d'oxyde formé se produisant dans le même sens que les variations du potentiel de dissolution. Pour utiliser cette propriété, nous devons tout d'abord préciser si le potentiel de dissolution du métal nu était influencé par la texture des échantillons (une telle influence rendait la méthode impraticable).

Nous avons effectué des mesures du potentiel de dissolution (sous argon) d'échantillons ayant subi soit une abrasion mécanique, soit un décapage à l'acide chlorhydrique (également sous atmosphère d'argon). La valeur du potentiel de dissolution (par rapport à demi-pile au calomel) dans une solution de chlorure de sodium à 3 %, est dans les deux cas égale à $E_r = -1,10$ V, valeur qui est en accord avec celle indiquée par Hatwell [53].

Nos résultats indiquent de plus que, dans ces conditions, le potentiel de dissolution du métal est indépendant de la texture. Nous avons alors étudié l'oxydation de l'uranium en milieu aqueux en mesurant le potentiel de

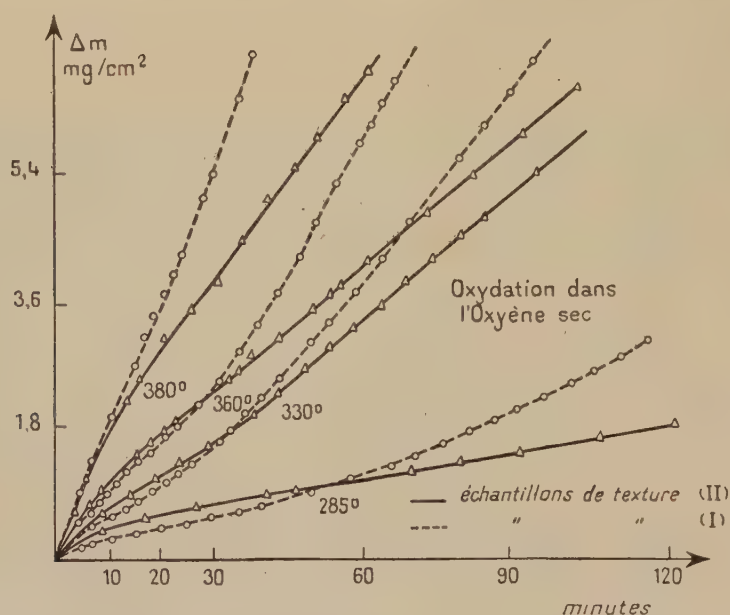


Fig. 22. — Influence de la texture cristalline sur l'oxydation de l'uranium dans l'oxygène sec, de 285 à 380° C.

dissolution du métal dans des solutions oxydantes et ses variations en fonction du temps. Les résultats les plus reproductibles ont été obtenus avec des solutions d'acide nitrique. Ils indiquent que :

— Si les échantillons sont polis électrolytiquement avant immersion, les échantillons de texture (2) s'oxydent plus vite que les échantillons de texture (1) (fig. 23).

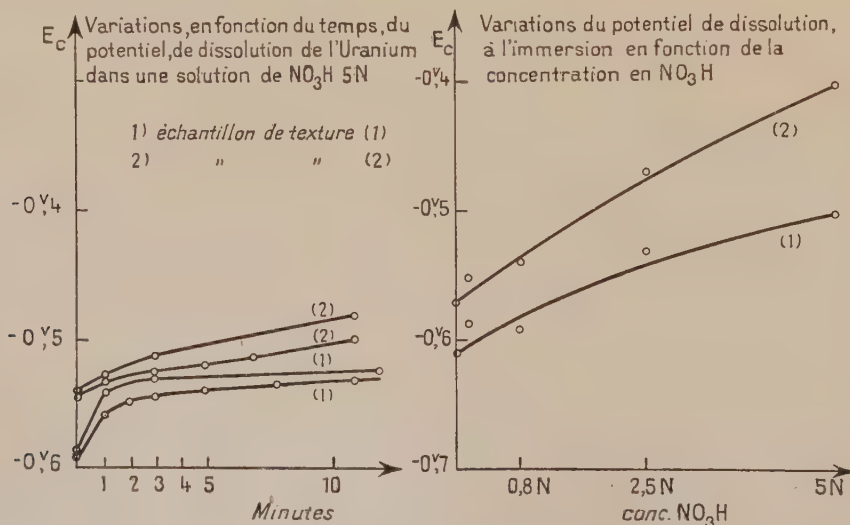


Fig. 23. — Influence de la texture sur le potentiel de dissolution de l'uranium dans l'acide nitrique dilué.

- I. Texture correspondant à un coefficient de dilatation de $17 \cdot 10^{-6}$.
- II. Texture caractérisée par l'axe [010] parallèle à l'axe longitudinal de l'échantillon, le coefficient de dilatation est de 6 à $7 \cdot 10^{-6}$.

— La vitesse d'oxydation initiale des échantillons repérée par la mesure du potentiel de dissolution à l'im-

mersion, varie avec la concentration en acide nitrique de la solution. Quand la concentration en acide nitrique croît de 0,01 à 5 N, la différence entre les potentiels à l'immersion correspondant aux textures (1) et (2) croît de 40 à 100 mV.

Il ressort principalement de cette étude que les échantillons qui s'oxydent le plus rapidement en milieu aqueux (texture 2) sont ceux qui s'oxydent aussi le plus rapidement dans l'oxygène sec, à basse température (au-dessous de 260°). Ces résultats semblent donc confirmer le rôle de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui se forme sur le métal et que nous avons mis en évidence dans l'oxydation sèche de textures (1) et (2).

D. — Influence de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation.

La mesure du potentiel de dissolution de l'uranium met en évidence l'existence d'un film protecteur formé au cours du polissage électrolytique.

En effet, alors que le potentiel de dissolution (par rapport à la demi-pile au calomel) d'échantillons d'uranium dans des solutions de NaCl 3 %, après abrasion sous argon, est $E_c = -1,10$ V, il n'est plus que $E_c = -0,80$ V

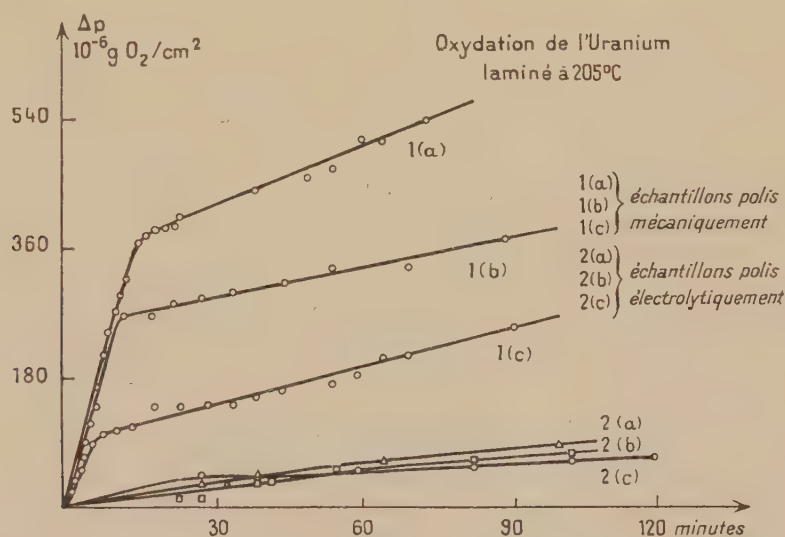


Fig. 24. — Influence de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium.

après polissage électrolytique sous argon. Cette évolution du potentiel vers les valeurs nobles correspond à une diminution de la réactivité chimique qui se traduit, dans l'oxydation sèche, par un ralentissement des vitesses d'oxydation.

Nous avons effectué les essais d'oxydation sous une pression d'oxygène sec de 200 mm de mercure dans l'appareil déjà décrit.

Les courbes d'oxydation sont nettement différentes suivant que les échantillons sont polis mécaniquement (alumine : 1 h) ou polis électrolytiquement après ce polissage mécanique.

Les vitesses d'oxydation obtenues avec les échantillons polis mécaniquement environ 2 h avant l'essai étaient trois à quatre fois plus grandes que celles présentées par les échantillons polis électrolytiquement (fig. 24).

Si les échantillons polis mécaniquement sont exposés pendant quelques jours à l'air, la courbe d'oxydation est alors très voisine de celle correspondant au polissage électrolytique.

La protection causée par le polissage électrolytique est d'autant meilleure que la température est plus basse et que la durée d'oxydation est plus courte. Elle provoque, après 10 h d'oxydation, une réduction de vitesse de 90 % à 125° C, de 65 % à 175° C, tandis qu'elle est négligeable à 225° C.

Nous avons constaté que la protection par polissage électrolytique est éliminée au cours d'une oxydation isotherme de durée suffisamment longue. La forme de la courbe varie alors suivant la durée de l'oxydation (fig. 25, 26, 27 et 28). Elle est très irrégulière à basse température (fig. 25). A 225° C, la courbe parabolique à son début (fig. 27), s'incurve ensuite progressivement en tournant sa convexité dans le sens de l'axe des temps; elle devient finalement linéaire (après 8 h d'oxydation) et le demeure quelle que soit sa durée d'oxydation (fig. 28).

La vitesse constante caractérisant la portion linéaire est atteinte après un temps d'autant plus long que la température est plus basse.

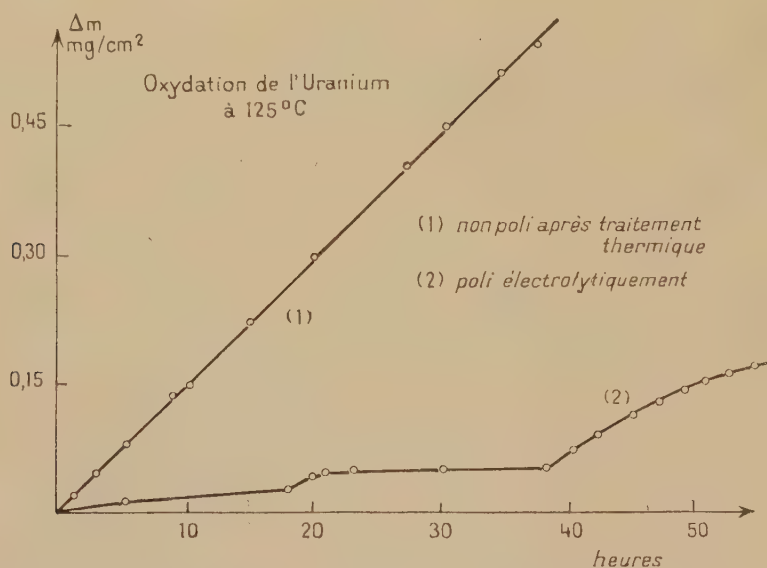


Fig. 25. — Influence de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium à 125°C.

1. Échantillons chauffés sous vide après polissage électrolytique.
2. Échantillons non chauffés sous vide après polissage électrolytique.

Il est intéressant de remarquer que l'oxydation anodique [54], même lorsqu'elle conduit à la formation de couches épaisses (2 000 Å), ne provoque pas une protection plus grande que celle produite par simple polissage

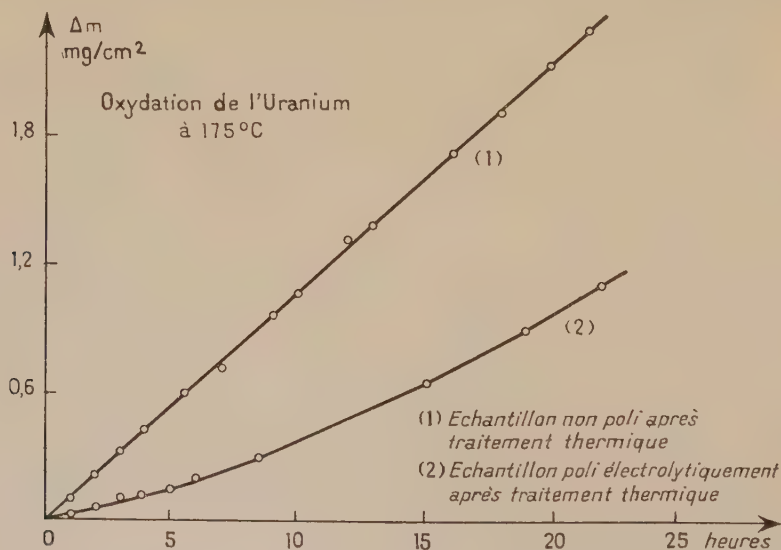


Fig. 26. — Influence de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium à 175°C.

1. Échantillons chauffés sous vide après polissage électrolytique.
2. Échantillons non chauffés sous vide après polissage électrolytique.

électrolytique, tant au point de vue des vitesses de réaction que de celui des potentiels de dissolution (E_c sous argon est encore — 0,80 V).

La protection provoquée par le polissage électrolytique est profondément modifiée par un un décapage des

échantillons à l'acide chlorhydrique dilué ou par un chauffage sous un vide inférieur à 10^{-3} mm de mercure, traitements qui conduisent à une augmentation de la vitesse d'oxydation.

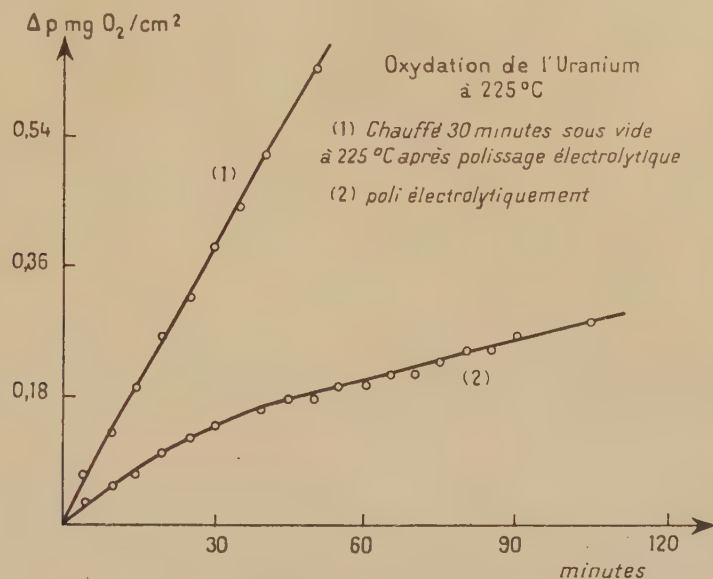


Fig. 27. — Influence de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium à 225°C (pendant une durée de 120 mn).

Les décapages à l'acide chlorhydrique ont l'inconvénient de donner des résultats peu reproductibles. La mauvaise reproductibilité est probablement due aux variations de la surface réelle des échantillons; l'augmen-

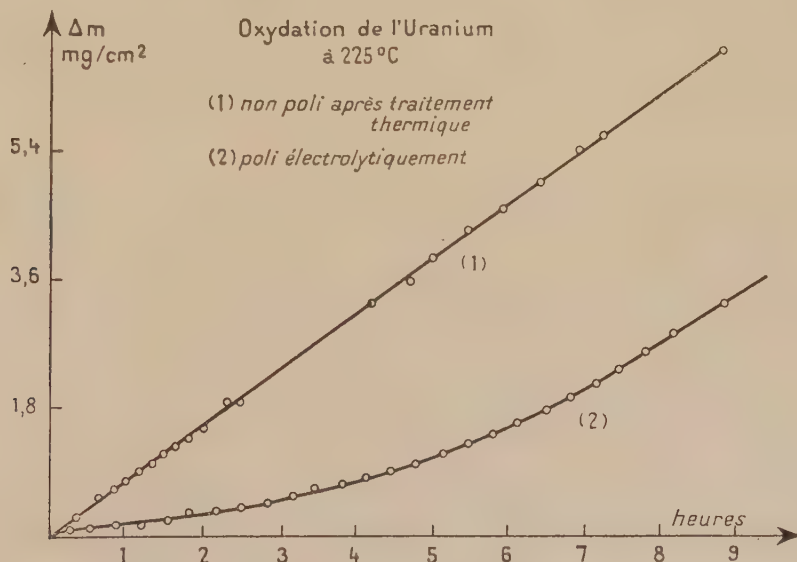


Fig. 28. — Influence de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium à 225°C (pendant une durée de 9 h).

1. Échantillons chauffés sous vide après polissage électrolytique.
2. Échantillons non chauffés sous vide après polissage électrolytique.

tation de vitesse que provoque le décapage est, de plus, toujours inférieure à celle que produit le chauffage sous vide des échantillons.

En effet, les chauffages sous vide effectués entre 200 et 500°C conduisent à des résultats assez reproductibles.

Lorsque l'oxydation est effectuée à 225° C par exemple, l'augmentation de vitesse commence à être sensible après 5 mn de chauffage sous vide; elle reste constante après 30 mn. L'oxydation se produit alors avec une vitesse sensiblement égale à celle obtenue après 8 h d'oxydation (*fig. 28*, courbe 1). La cinétique d'oxydation de l'uranium semble donc plus fortement influencée par l'état de surface que dans le cas d'autres métaux.

De nombreux auteurs ont étudié ce problème dans le cas du cuivre, fer, zinc, tungstène, molybdène [55], [56], [57], [58] et ont proposé pour son explication divers mécanismes : nous citerons par exemple l'orientation préférentielle des microcristaux par polissage mécanique [55], les différences de surface réelle des échantillons polis mécaniquement, électrolytiquement ou décapés [56], [57].

Ces mécanismes qui pourraient expliquer l'influence du polissage mécanique ou électrolytique sur la cinétique d'oxydation ne permettent pas l'interprétation de l'influence du chauffage sous vide des échantillons. Celle-ci, dans le cas d'échantillons polis électrolytiquement ne semble pas due au départ d'oxygène, d'air ou d'azote adsorbés physiquement car l'exposition des échantillons à l'oxygène, à l'air ou à l'azote après chauffage sous vide n'influence pas notablement l'oxydation ultérieure de ceux-ci.

Pour expliquer ce phénomène, deux mécanismes peuvent être envisagés :

1° Le chauffage sous vide provoquerait la désorption d'une couche d'oxygène atomique adsorbé chimiquement en cours de polissage électrolytique. L'adsorption d'une couche d'oxygène atomique aurait pour effet de diminuer la réactivité de l'uranium suivant un mécanisme proposé par Uhlig pour expliquer la passivité des métaux de transition [59].

L'uranium a une structure électronique qui peut s'apparenter soit aux terres rares, soit aux éléments de transition, les niveaux électroniques 6 *d* et 5 *f* n'étant pas remplis [29]. Il serait donc possible que l'uranium ait dans certaines conditions une structure électronique analogue à celle des éléments de transition.

La chemisorption d'oxygène atomique formé au cours du polissage électrolytique s'accompagnerait d'une saturation du niveau électronique (*d*), entraînant une diminution de la réactivité chimique; une influence de la structure électronique du métal sur la vitesse d'oxydation a d'ailleurs été mise en évidence pour le fer et les alliages fer-chrome, fer-nickel [60], [61], [62].

2° Le chauffage sous vide des échantillons provoquerait une modification de la composition ou de la structure d'un oxyde existant à la surface du métal (vraisemblablement UO₂) [54].

On peut préciser ce mécanisme si l'on tient compte d'un fait expérimental signalé par plusieurs auteurs [63], [64] : l'oxyde de composition voisine de UO_{2,00}, préalablement chauffé sous vide poussé, peut fixer par chauffage dans l'oxygène un excès de ce gaz. L'excès d'oxygène, trop faible pour être décelable par des mesures de densité, provoquerait, une augmentation de la conductibilité électrique (multipliée de 30 à 300 fois), s'accompagnant d'un accroissement de la vitesse de diffusion des ions à travers la couche d'oxyde, d'après la relation d'Einstein, ce qui conduirait à une augmentation de la vitesse d'oxydation.

E. — Influence de la température sur l'oxydation en « régime permanent ». Équations des courbes d'oxydation des énergies d'activation.

Quant on a pris soin d'éliminer l'influence du polissage électrolytique par chauffage sous vide des échantillons avant l'oxydation, les courbes $\Delta m = f(t)$ sont soit paraboliques, soit linéaires et ceci quelle que soit la durée d'oxydation; elles traduisent l'oxydation « en régime permanent » de l'uranium, quel que soit son état de surface.

On constate que les courbes d'oxydation sont de forme parabolique au-dessous de 125° C et linéaire de 125 à 300° C environ. Au-dessus de 300° C, les courbes présentent des déformations provoquées par l'échauffement des échantillons (*fig. 29* et *30*).

La courbe $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ présente deux cassures, à 180 et 250° C; elle met en évidence trois énergies d'activation de 125 à 330° C (*fig. 31*) :

de 125 à 180° C.....	17,5 kcal/mole
de 180 à 250° C.....	10 »
de 250 à 330° C.....	14,5 »

L'existence de trois énergies d'activation semble s'expliquer par les domaines de stabilité des oxydes. La température de 125° C correspondrait à la fin du domaine de stabilité de UO₂ et celle de 250° C au début du domaine à la composition de U₃O₈. La température de 180° C correspondrait à la composition de U₃O₇ (la bibliographie indique des températures de 150 à 210° C).

Il est intéressant de noter que les énergies d'activation de l'oxydation de l'uranium sont très faibles, et de plus que, parmi les métaux étudiés, l'uranium et le cérium, métaux pyrophoriques présentent l'énergie d'activation

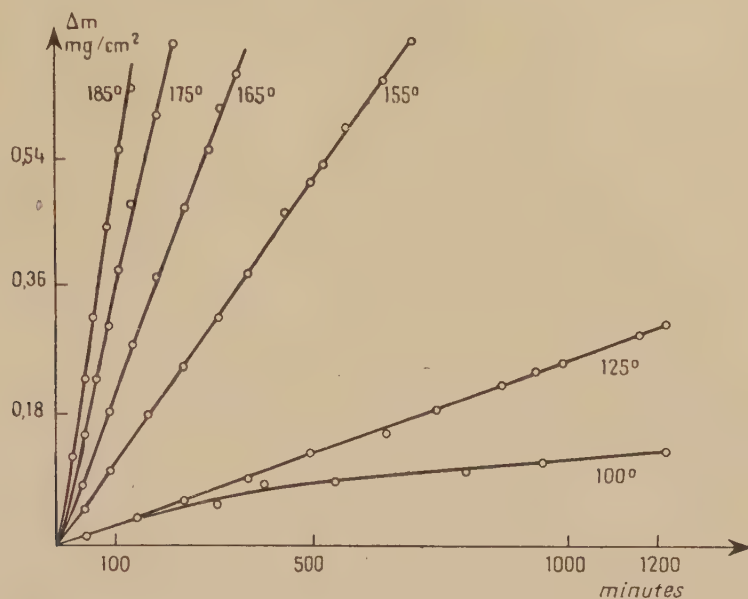


Fig. 29. — Oxydation entre 100 et 185° C de l'uranium chauffé sous vide après polissage électrolytique.

la plus faible au-dessous de 300° C environ, et plus particulièrement de 180 à 250° C. Cette énergie est égale à 10 kcal pour l'uranium et elle est comprise entre 8,5 et 12,5 kcal pour le cérium.

Ces énergies d'activation, particulièrement basses, peuvent-elles jouer un rôle dans la pyrophoricité ?

Il convient de préciser, en premier lieu, qu'un métal pyrophorique est susceptible de s'oxyder (à l'état massif)

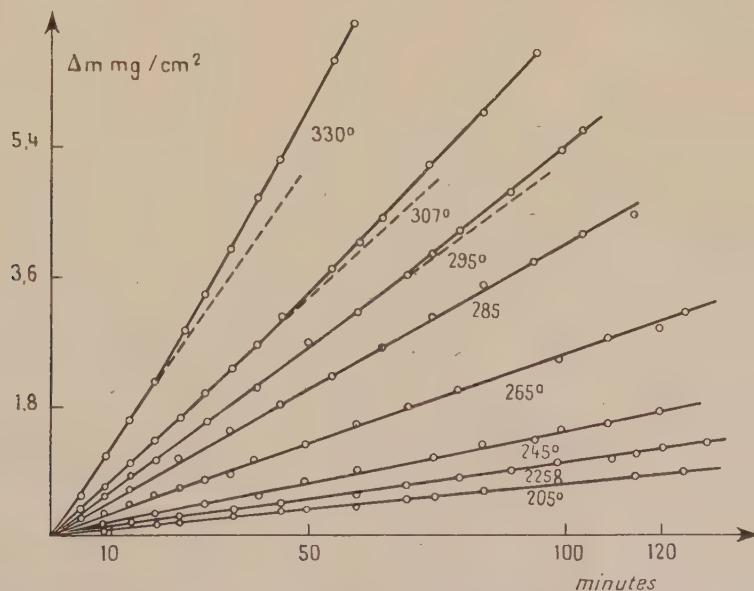
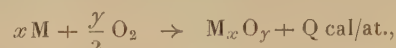


Fig. 30. — Oxydation entre 205 et 330° C de l'uranium chauffé sous vide après polissage électrolytique.

à température relativement basse avec une très grande vitesse accompagnée d'une importante élévation de température (inflammation [30]). L'inflammation se produit si l'échauffement de l'échantillon est suffisant pour déclencher une oxydation autoaccélérée par la chaleur produite par la réaction.

Si l'on considère l'oxydation d'un métal M à une température donnée :



avec une vitesse v (exprimée en grammes d' O_2 par centimètre carré et par seconde) en négligeant les pertes calorifiques, l'échauffement observé sera égal à

$$\Delta t = K \frac{x}{y} \frac{Q \cdot v \cdot S_{\text{réelle}}}{d \cdot C_p \cdot \text{vol.}};$$

K , constante;

d , densité du métal;

C_p , chaleur spécifique (cal/at. $^{\circ}C$);

S , surface du métal.

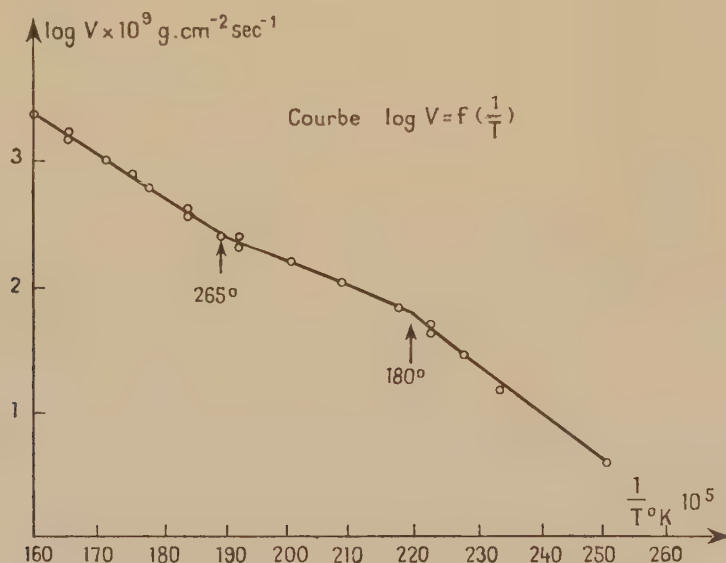


Fig. 31. — Courbe log (vitesse d'oxydation) = f (température absolue).

L'inflammation du métal se produira, en supposant les pertes calorifiques constantes et égales à K' , si

$$(1) \quad K \frac{x \cdot Q \cdot S_r}{y \cdot d \cdot C_p \cdot \text{vol.}} > K'.$$

Si l'on néglige les variations de d et C_p avec la température

$$(2) \quad \frac{v \cdot S_r}{\text{vol.}} > K'$$

comme

$$v = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{loi d'Arrhénius});$$

avec

E , énergie d'activation;

v , vitesse de réaction;

A , constante de vitesse;

R , constante des gaz.

Le calcul donne

$$(3) \quad T > \frac{E}{R \log \frac{A \cdot S_r}{K' \cdot \text{vol.}}},$$

expression dans laquelle T est la température d'inflammation (température à laquelle l'échauffement commence à être sensible).

Par suite, l'énergie d'activation de l'oxydation est liée à la pyrophoricité des métaux, car :

1° la température d'inflammation est fonction de l'énergie d'activation E, suivant l'inégalité

$$(3) \quad T > \frac{E}{R \log \frac{A \cdot S_r}{K'' \cdot \text{vol.}}};$$

2° la température d'inflammation, qui peut être abaissée par des variations de A, S_r ou vol., l'est de plus dans le cas de l'uranium par la variation d'énergie d'activation avec la température d'inflammation.

En effet, comme l'énergie d'activation est de 14 kcal au-dessus de 250° C alors qu'elle n'est que de 10 kcal entre 180 et 250° C, des variations de A, S_r, ou vol. qui abaisseraient la température d'inflammation au-dessous de 250° C entraîneraient une diminution de E et par suite provoqueraient un abaissement plus important de la température d'inflammation.

IV. — APPLICATION DES RÈGLES DE PILLING ET BEDWORTH A L'OXYDATION DE L'URANIUM.

Nous avons constaté, au cours de notre étude que la forme des courbes d'oxydation variait :

- avec la température;
- avec la durée d'oxydation.
- avec l'état de surface.

1° *Influence de la température.* — Si l'on considère par exemple l'attaque dans l'oxygène sec, pendant une durée de 2 h, d'échantillons polis électrolytiquement, on constate que :

- au-dessous de 180° C environ, les courbes sont sensiblement paraboliques (*fig. 15*);
- de 180 à 265° C, les courbes paraboliques au début sont ensuite approximativement linéaires (*fig. 15*);
- de 265 à 360° C, les courbes, d'abord paraboliques tournent ensuite leur concavité vers l'axe des augmentations de masse (*fig. 16*);
- au-dessus de 360° C enfin, les courbes linéaires au début s'incurvent ensuite, en tournant leur concavité vers l'axe des augmentations de masse (*fig. 16*).

Il apparaît donc avec netteté que la forme des courbes d'oxydation peut être modifiée uniquement en faisant varier la température de l'essai.

2° *Influence de la durée d'oxydation.* — Si l'oxydation d'échantillons polis électrolytiquement est effectuée pendant un temps suffisamment long, on constate que les courbes ont une forme compliquée qui ne pouvait être prévue par une oxydation de plus courte durée (*fig. 25, 26, 27 et 28*). Ainsi, à 225° C par exemple, la courbe parabolique au début devient linéaire ensuite pour s'incurver enfin vers l'axe des augmentations de masse. Si l'oxydation est conduite pendant un temps suffisamment long, la vitesse d'oxydation devient constante et la courbe parfaitement linéaire (*fig. 27 et 28*). Ces résultats montrent donc que la loi d'oxydation de l'uranium poli électrolytiquement peut être très différente suivant la durée de réaction considérée.

3° *Influence de l'état de surface.* — Aux environs de 125° C, alors que les courbes obtenues sur des échantillons polis électrolytiquement ou mécaniquement présentent des formes paraboliques ou discontinues, elles sont parfaitement linéaires si les échantillons sont chauffés sous vide avant les essais.

— Aux températures plus élevées (jusqu'à 350° C), les échantillons polis électrolytiquement conduisent à des courbes d'oxydation compliquées. Si ces échantillons sont chauffés sous vide, les courbes sont parfaitement linéaires.

L'oxydation des échantillons polis mécaniquement ou découpés à l'acide chlorhydrique est intermédiaire, du point de vue de la vitesse et de la forme des courbes, entre celle des échantillons polis électrolytiquement et celle des échantillons chauffés sous vide avant essai.

Ces résultats nous montrent que l'oxydation de l'uranium est souvent en désaccord avec les règles de Pilling et Bedworth. Des désaccords avec cette règle ont d'ailleurs été constatés pour de nombreux métaux, elle ne serait pratiquement suivie que pour le fer et le cuivre [15].

En conclusion, les courbes d'oxydation de l'uranium, influencées par de nombreuses variables dont ne tient pas compte la règle de Pilling et Bedworth, mettent en défaut cette règle.

Nous avons pensé que ce désaccord pouvait être dû principalement au fait que le rapport

$$\varphi = \frac{\text{volume de l'oxyde formé}}{\text{volume du métal qui lui a donné naissance}}$$

est particulièrement élevé dans le cas de l'oxydation de l'uranium. Ce rapport, dont la valeur est 2,62 pour la formation de U_3O_8 est le plus élevé, si l'on considère l'oxydation sèche des différents métaux étudiés.

La différence importante qui existe entre le volume de l'oxyde et celui du métal qui lui donne naissance crée des tensions de compression dans la couche d'oxyde. Si cette couche n'est pas suffisamment plastique, les tensions la disloquent. Par suite, on peut penser que la rupture de la couche d'oxyde dépend de la valeur de $\varphi - 1$.

Dans le cas de la nitruration ou de l'hydruration de l'uranium, φ étant compris entre 1,8 et 1,9, les tensions de compression créées par la différence entre le volume moléculaire du nitrure ou de l'hydruure d'uranium et le volume atomique du métal seront moins élevées que celles mises en jeu lors de l'oxydation. Il nous paraît intéressant de savoir dans le cas de la nitruration et de l'hydruration de l'uranium :

- si la forme des courbes est en accord avec la règle de Pilling et Bedworth;
- si la forme des courbes est influencée par les variables dont ne tient pas compte la règle de Pilling et Bedworth et qui jouent un rôle important dans l'oxydation.

DEUXIÈME PARTIE.

NITRURATION DE L'URANIUM.

Technique expérimentale.

Les essais de nitruration sont effectués dans l'appareil que nous avons décrit dans l'étude de l'oxydation.

Les mesures ont été effectuées sous une pression d'azote purifié égale à 200 mm de mercure. Cette purification est réalisée en séchant d'abord l'azote (de pureté commerciale) sur de l'actigel et de l'anhydride phosphorique. Les traces d'oxygène sont éliminées par passage lent des gaz sur du cuivre chauffé à 800° C, puis sur de l'uranium porté à la même température.

Nitrides obtenus.

Les nitrides obtenus par action de l'azote sur l'uranium sont des composés gris métalliques, d'autant plus adhérents que la température d'obtention est plus basse; ils sont pulvérulents au-dessus de 800° C.

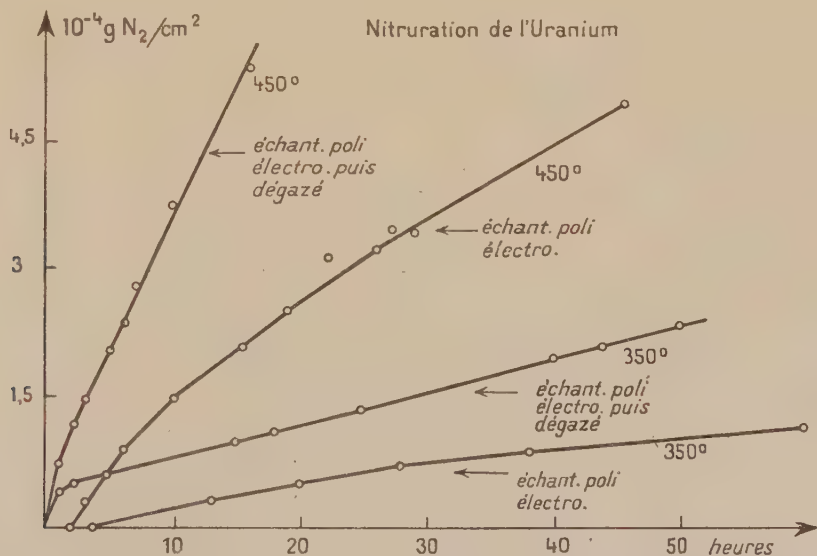


Fig. 32. — Influence de l'état de surface sur la nitruration de l'uranium de 350 à 450° C.

La formule des nitrides obtenus dans nos conditions expérimentales serait approximativement [29] :

UN _{1,6}	à 800° C
UN _{1,65}	à 580° C
UN _{1,7}	à 450° C

Le passage de U₂N₃ à UN₂ se fait sans changement de phase [29]. La structure de U₂N₃ est cubique centrée avec un paramètre $a = 10,658 \text{ \AA}$. Le réseau cristallin de ce nitride peut être considéré aussi comme pseudo-cubique à face centrée avec un paramètre $a = 5,32 \text{ \AA}$. UN₂, obtenu seulement sous pression d'azote, a une maille cubique à face centrée de paramètre $a = 5,31 \text{ \AA}$. Comme la densité de U₂N₃ est 11,24 et celle de UN₂ de 11,73,

tous les nitrures obtenus dans nos essais ont une densité comprise entre 11,24 et 11,73, donc toujours beaucoup plus faible que celle du métal (densité de l'uranium : 19).

Le rapport φ du volume de nitrure au volume de l'uranium qui lui a donné naissance est compris entre 1,8 et 1,9; il permettrait de prévoir des courbes de nitruration de forme parabolique. Nos essais ne nous ont pas permis de le vérifier dans tous les cas.

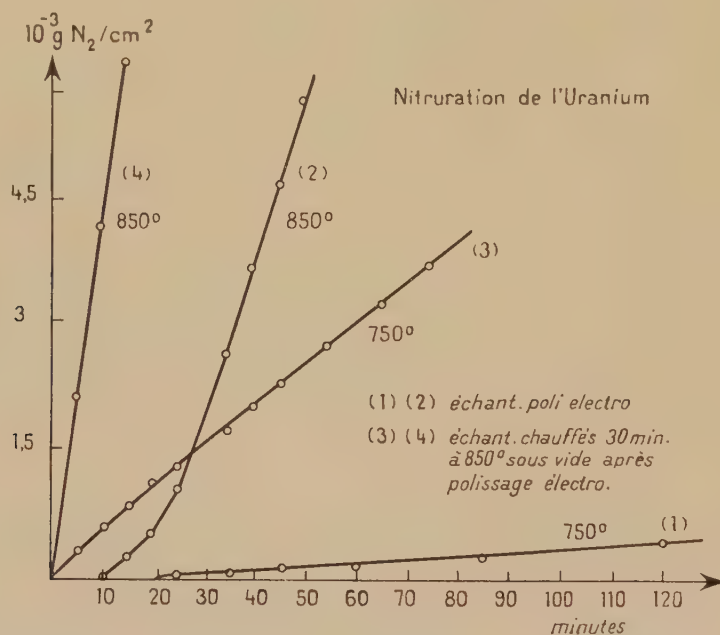


Fig. 33. — Influence de l'état de surface sur la nitruration de l'uranium de 750 à 850° C.

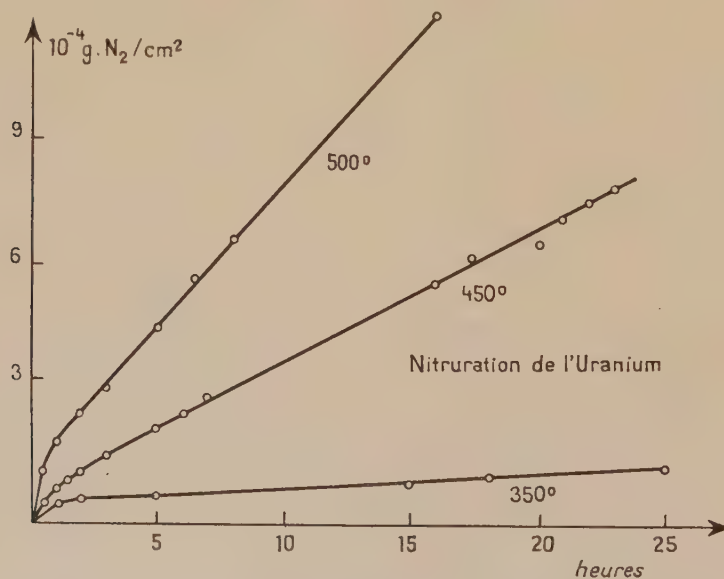


Fig. 34. — Nitruration de l'uranium après chauffage sous vide des échantillons à 800° C et mise en température également sous vide.

Cinétique de nitruration.

La nitruration de l'uranium se produit avec une vitesse appréciable à partir de 350° C environ.

INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE SUR LA CINÉTIQUE DE NITRURATION. — 1° Échantillons nitrurés direc-

lement après polissage électrolytique. — La courbe de nitruration débute par une période d'induction dont la durée varie avec la température et qui serait probablement due au dégazage des échantillons : elle est supprimée si les échantillons sont chauffés sous vide à température élevée (800° C) avant un essai :

— de 350 à 650° C environ, les courbes sont approximativement paraboliques, mais leur équation $y = at^x$ ($0,75 < x < 0,85$) (y , quantité d'azote consommée; t , durée de nitruration) montre qu'elles sont intermédiaires entre la droite et la parabole (fig. 32);

— au-dessus de 650° C, la nitruration se produit avec une vitesse croissante en fonction du temps au début, puis se poursuit à vitesse constante (fig. 33).

2° Échantillons dégazés sous vide avant attaque. — Si les échantillons sont chauffés sous vide (15 à 30 mn) à la température de l'essai avant d'être nitrurés, la période d'induction est supprimée. De plus, les courbes sont

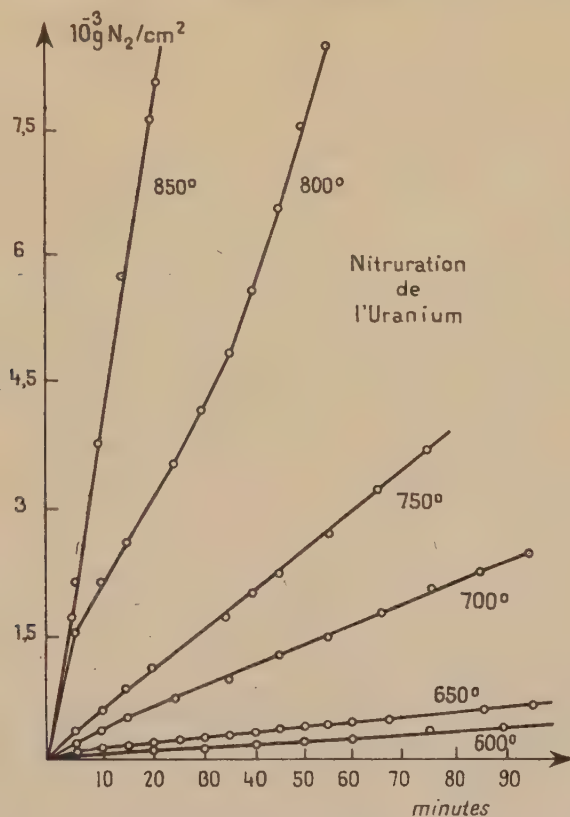


Fig. 35. — Nitruration de l'uranium après chauffage sous vide des échantillons et mise en température également sous vide.

linéaires si l'on fait exception du début de la courbe où l'on note une vitesse de nitruration élevée : la courbe, qui semble parabolique pendant les premières heures de nitruration (1 à 2 h) devient linéaire ensuite; ceci pourrait être dû à un effet protecteur non entièrement éliminé après chauffage sous vide, et qui disparaîtrait après quelques heures de nitruration.

— Entre 350 et 770° C, nous avons observé des courbes linéaires (fig. 34 et 35).

— Si la nitruration est effectuée en phase γ , la forme des courbes est plus compliquée : aux variations de température interne des échantillons (échauffement d'environ 50° C dès le début de la réaction) s'ajoute l'augmentation de leurs dimensions. Cet accroissement des dimensions des échantillons (25 %) serait vraisemblablement dû au fluage des échantillons sous la tension provoquée par la couche de nitrure moins dense que le métal.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA VITESSE DE NITRURATION. — Entre 350 et 770° C environ, la

courbe $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ présente successivement deux portions linéaires séparées par une discontinuité située au voisinage de 660° C (température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'uranium) (fig. 36).

L'énergie d'activation de la nitruration de l'uranium serait égale à 18 kcal/mole de 350 à 660° C et à 34 kcal/mole entre 660 et 770° C.

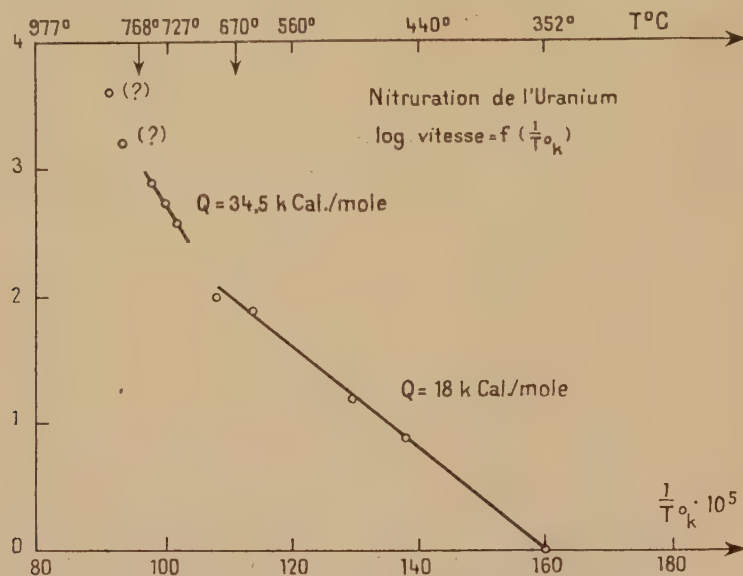


Fig. 36. — Courbe $\log (\text{vitesse de nitruration}) = f\left(\frac{1}{T^{\circ}\text{K}}\right)$.

Les courbes de nitruration obtenues en phase γ sont trop compliquées pour qu'on puisse déterminer l'énergie d'activation de la nitruration dans ce domaine.

INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE CRISTALLINE. — Les résultats semblent indiquer que la nitruration est peu sensible aux variations de texture des échantillons.

Application de la règle de Pilling et Bedworth généralisée.

Comme nous venons de le voir, la forme des courbes de nitruration n'est jamais en accord avec la règle de Pilling et Bedworth; elle est de plus influencée par des variables dont cette règle ne tient pas compte : l'état de surface du métal et la durée de la réaction.

TROISIÈME PARTIE.

HYDRURATION DE L'URANIUM.

Technique expérimentale.

La quantité d'hydrogène consommée par la réaction est déterminée au moyen de l'appareil déjà décrit. L'hydrogène que nous avons utilisé était :

- soit de l'hydrogène de pureté commerciale;
- soit de l'hydrogène purifié par passage sur de l'uranium chauffé à 800° C;
- soit de l'hydrogène obtenu par décomposition de l'hydrure d'uranium. Dans ce dernier cas, le tube contenant l'hydrure générateur d'hydrogène peut être mis en communication directe avec l'appareil de mesure.

On produit tout d'abord de l'hydrure d'uranium dans le générateur d'hydrogène par réaction directe de l'hydrogène sur l'uranium métallique. Après avoir fait un vide inférieur à 10^{-3} mm de mercure dans toute l'installation (appareil de mesure et générateur d'hydrogène), on porte à 450-500° C cet hydrure qui se décompose très rapidement. Quand la pression de l'hydrogène est convenable (200 mm dans nos essais), on isole le générateur d'hydrogène et on le ramène à la température ambiante.

Produits de la réaction.

L'hydrure obtenu, de couleur « gris métallique » et de densité 10,95, n'a aucune adhérence sur le métal. Il se présente sous forme de particules pyrophoriques de 4 à 5 μ [65].

Sa structure est cubique simple $a = 6,631 \text{ \AA}$ [29]. De nombreux auteurs ont déterminé la formule de l'hydrure qui serait $U\text{H}_3$. En mesurant dans notre appareil le volume de l'hydrogène consommé à 250° C par un poids connu d'uranium, et en mesurant de même le volume d'hydrogène obtenu par décomposition de l'hydrure, nous avons trouvé pour x dans la formule $U\text{H}_x$ la valeur $x = 3 \pm 0,03$.

Il est à remarquer que l'uranium obtenu par décomposition de l'hydrure est pyrophorique si la décomposition est effectuée sous vide. Au contraire, si l'on effectue la décomposition sous hydrogène pendant une durée suffisante (quelques heures), la poudre d'uranium se fritte légèrement et le métal n'est pas pyrophorique (*fig. 37*).

L'hydrogène adsorbé à la surface du métal pourrait favoriser son frittage suivant un mécanisme purement physique, analogue à celui proposé par Forestier [66] dans le frittage des métaux carbonyles, ou plus simplement en empêchant l'oxydation du métal qui pourrait se produire même sous vide et qui empêcherait alors le frittage.

Cinétique d'hydruration.

1° ESSAIS DANS L'HYDROGÈNE IMPUR (environ 1,2 % d'oxygène). — Après une période d'induction dont la durée varie avec la température [67], [68] et l'état de surface, l'hydruration se produit avec une vitesse sensible de 175 à 400° C dans nos essais.

Période d'induction. — La courbe représentant la variation de la durée de la période d'induction en fonction de la température indique un minimum aux environs de 300° C (*fig. 38*).

La période d'induction est influencée par l'état de surface (*fig. 39*) du métal.

— Les échantillons polis électrolytiquement présentent en général les périodes d'induction les plus longues (parfois 10 h à 225° C si le polissage est très bon).

— Les échantillons polis mécaniquement ou décupés à l'acide chlorhydrique présentent des périodes d'induction voisines plus courtes que précédemment, mais les résultats sont peu reproductibles.

— Si les échantillons sont chauffés sous vide à 250° C pendant 30 mn après polissage électrolytique, il n'y a pas de période d'induction (phénomène analogue à celui constaté par Gulbransen dans l'hydruration du zirconium) [68].

Comme nous l'avons constaté dans l'oxydation, le polissage électrolytique provoque une protection qui peut être due à une couche d'oxyde peu perméable aux ions ou à une couche d'oxygène atomique adsorbé chimiquement.

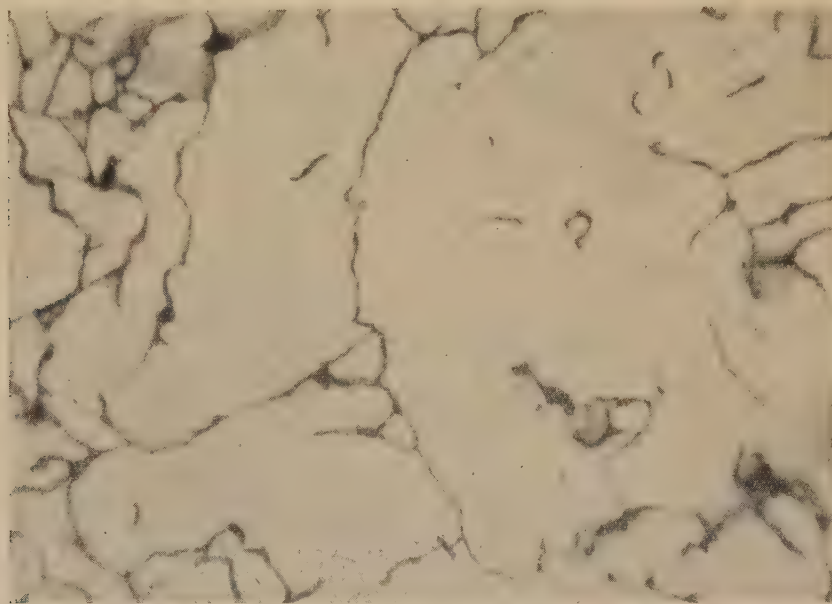


Fig. 37. — Uranium fritté obtenu par décomposition de l'hydruure à 500° C [sous 200 mm d'hydrogène pur ($\times 1300$).

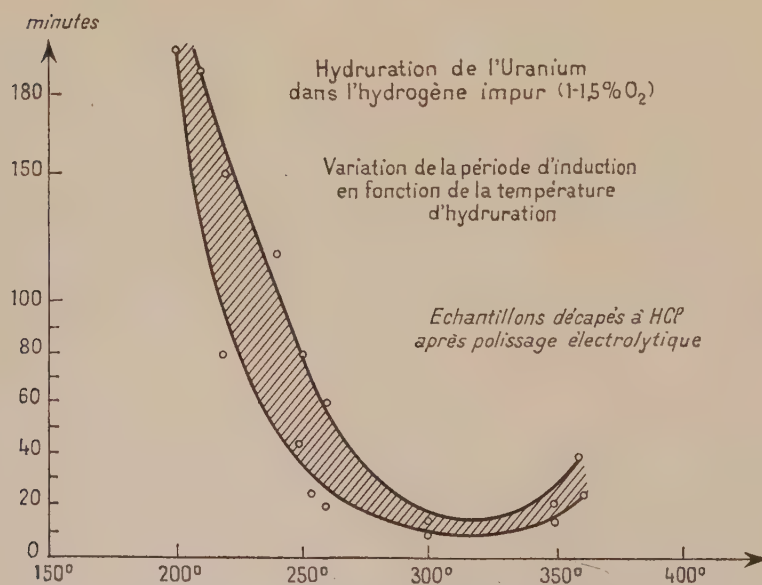


Fig. 38. — Variation de la période d'induction en fonction de la température d'hydruration de l'uranium dans l'hydrogène impur.

— Nous avons constaté que les périodes d'induction sont aussi supprimées si l'on place un peu d'hydruure d'uranium en contact avec le métal (même recouvert d'oxydes). Le mécanisme de ce phénomène ne peut être défini avec précision. Il nous semble qu'il pourrait y avoir soit une purification de l'hydrogène par l'hydruure au

contact du métal, soit un enlèvement de l'oxygène adsorbé à la surface de l'uranium par réaction chimique avec l'hydrure ou avec de l'hydrogène atomique qui se formerait par décomposition de l'hydrure.

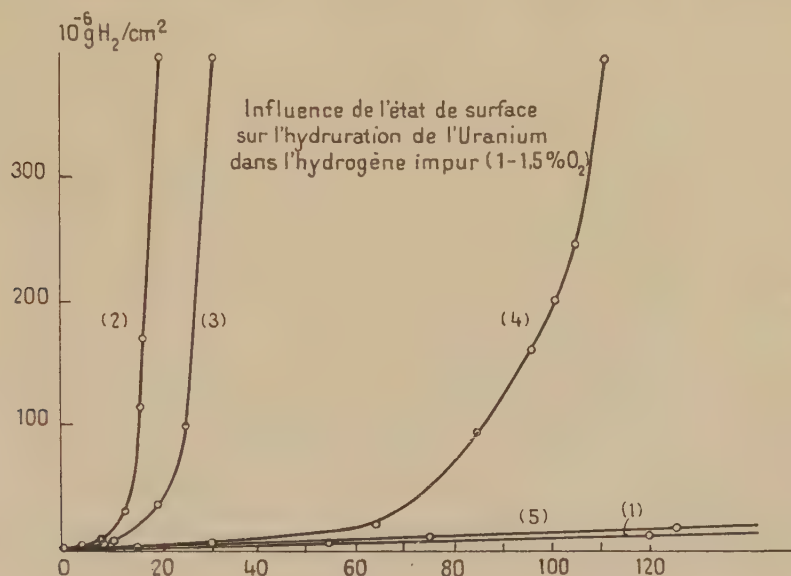


Fig. 39. — Influence de l'état de surface sur l'hydruration de l'uranium dans l'hydrogène impur.

- (1) Échantillon poli électrolytiquement.
- (2) Échantillon chauffé 30 mn sous vide après polissage électrolytique.
- (3) Échantillon chauffé 30 mn sous vide après polissage électrolytique, puis exposé 30 mn à l'air.
- (4), (5) Échantillons attaqués 5 mn à HCl, puis exposés 5 mn à l'air.

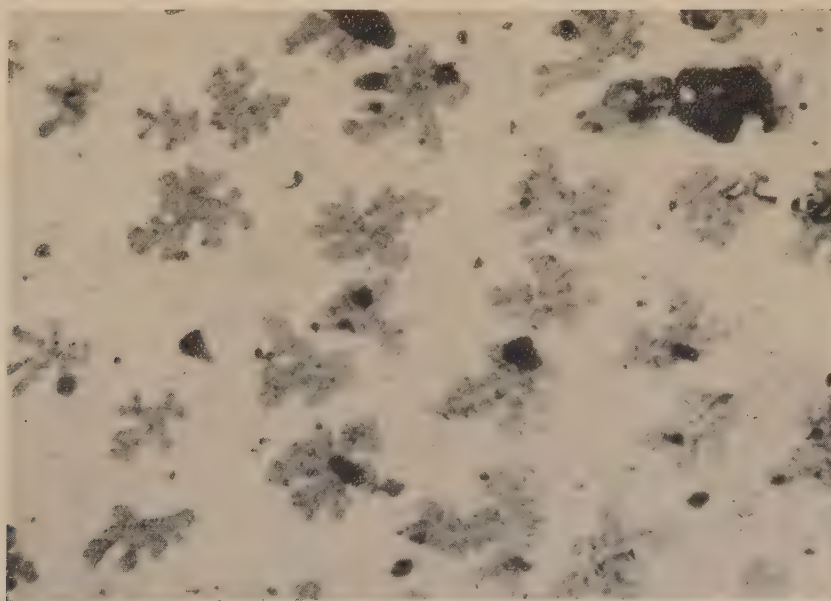


Fig. 40. — Figures de croissance de l'hydrure à la surface de l'uranium. ($\times 450$)

Courbes linéaires. — Après la période d'induction, l'hydruration se produit à vitesse sensiblement constante, exception faite du début de la courbe. En effet, on observe — même dans l'hydrogène pur — un début amorti dans les courbes d'hydruration (fig. 42).

Si l'on arrête l'hydruration avant que la vitesse soit constante, on constate que la surface métallique n'est pas attaquée uniformément et l'on peut observer des figures de croissance de l'hydrure d'uranium (*fig. 40 et 41*).



Fig. 41. — Figures de croissance d'hydrure à la surface de l'uranium. ($\times 240$)

Si l'on poursuit l'hydruration, l'attaque s'étend à toute la surface, la vitesse d'hydruration devient sensiblement constante et proportionnelle à la surface de l'échantillon.

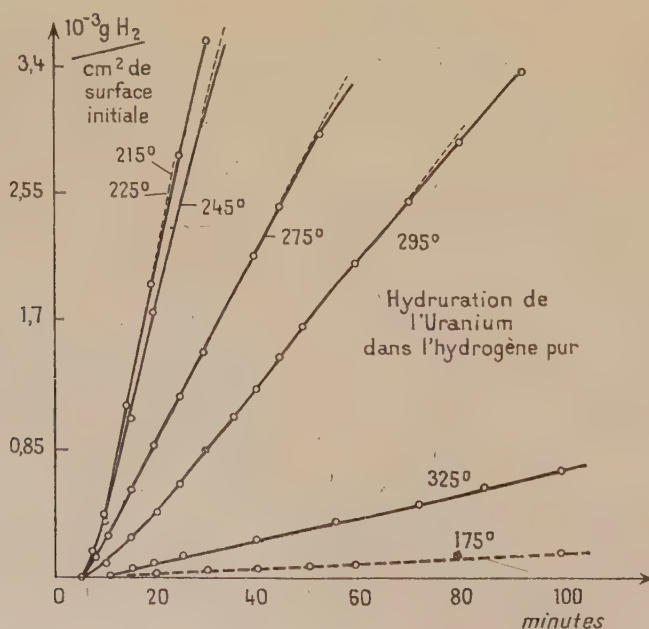


Fig. 42. — Courbes d'hydruration de l'uranium dans l'hydrogène pur.

La vitesse étant très grande, il est nécessaire d'effectuer une correction de surface qui tienne compte du métal détruit. La vitesse d'hydruration est alors parfaitement constante (*fig. 43*).

2° ESSAIS DANS L'HYDROGÈNE PUR. — Les résultats obtenus sont identiques, que l'hydrogène soit purifié par passage sur de l'uranium chauffé à 800° C ou qu'il soit produit par décomposition de l'hydrure.

La période d'induction est réduite à la mise en température de l'échantillon (environ 5 mn) quelle que soit la température de l'essai de 175 à 350° C).

L'état de surface ne modifie en rien ces résultats : des échantillons qui ont été préalablement oxydés ou nitrurés s'hydrurent sans période d'induction dans l'hydrogène pur. Il semble donc qu'il n'y ait période d'induction qu'en présence d'oxygène gazeux : effectivement, si l'on ajoute 1 à 2 % d'oxygène à l'hydrogène pur, on observe à nouveau des périodes d'induction.

Les courbes et les vitesses obtenues par hydruration dans l'hydrogène pur sont sensiblement les mêmes que celles observées précédemment avec l'hydrogène impur.

L'état de surface de l'uranium et la pureté de l'hydrogène influencent donc fortement les périodes d'induction observées, mais sont pratiquement sans action sur les vitesses d'hydruration.

Les différents résultats expérimentaux concernant les périodes d'induction peuvent être expliqués par deux mécanismes :

— L'oxygène présent dans l'hydrogène impur formerait une couche d'oxyde peu perméable aux ions. L'hydruration ne serait possible qu'après diffusion à travers cette couche d'oxyde.

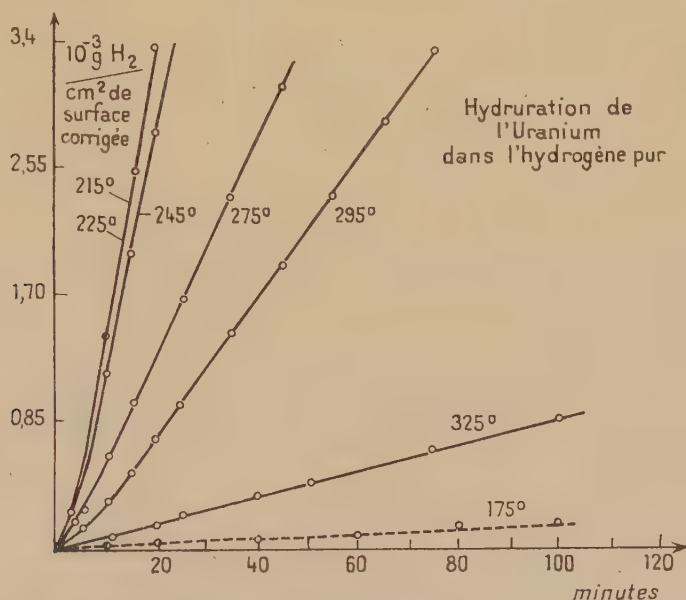


Fig. 43. — Courbes d'hydruration de l'uranium dans l'hydrogène pur, rapportées à une surface corrigée.

Le fait que la présence d'oxygène gazeux dans l'hydrogène soit indispensable pour l'établissement d'une période d'induction est peut-être dû au fait que les ruptures provoquées dans le film d'oxyde par les tensions seraient réparées alors qu'elles ne le seraient pas dans l'hydrogène pur.

— Il y aurait formation d'une couche d'oxygène adsorbé chimiquement au cours du polissage électrolytique. Cette adsorption chimique s'accompagnerait d'une diminution de la réactivité chimique suivant le mécanisme que nous avons proposé pour expliquer l'influence de l'état de surface sur l'oxydation de l'uranium.

Par chauffage des échantillons sous vide, ou sous hydrogène pur on produirait le dégazage des échantillons qui réagiraient alors très rapidement. Dans l'hydrogène impur, le dégazage ne serait plus possible, la pression en oxygène étant trop élevée (3 mm de mercure).

Variation de la vitesse avec la température.

La vitesse d'hydruration croît avec la température jusqu'à 215-235° C, puis décroît.

La courbe $\log v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ présente un maximum (fig. 44) qui peut s'expliquer en considérant la vitesse de réac-

tion v comme la différence de deux vitesses v_1 et v_2 :

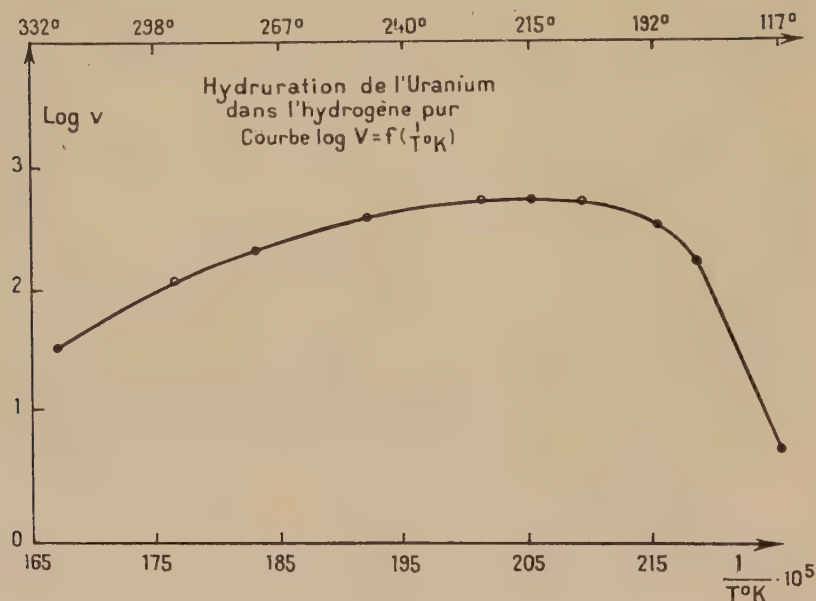
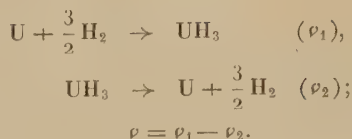


Fig. 44. — Courbe $\log$ (vitesse d'hydruration) $= f\left(\frac{1}{T^{\circ}\text{K}}\right)$.

En appliquant la loi d'Arrhénius aux cinétiques de formation et de décomposition de l'hydruure :

$$V = A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} - A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}}.$$

La courbe $\log V = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

$$\log \left[A_1 e^{-\frac{Q_1}{RT}} - A_2 e^{-\frac{Q_2}{RT}} \right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

possède un maximum dont on démontre facilement l'existence.

Variation de la température interne des échantillons au cours de l'hydruration.

La chaleur de la réaction $\text{U} + \frac{3}{2} \text{H}_2 \rightarrow \text{UH}_3$ est de 30,4 kcal/mol.

La vitesse d'hydruration étant très élevée, 0,31 mg d'hydrogène consommé par minute par échantillon, à 250° C par exemple, il est intéressant de calculer l'élévation de température de l'échantillon en négligeant les pertes calorifiques.

La capacité calorifique de l'échantillon étant de $\frac{7,5 \times 1,8}{238}$ cal/degé/g (la chaleur spécifique de l'uranium est 7,5 cal/degé/at. et le poids de l'échantillon est de 1,8 g). La consommation de 0,31 mg d'hydrogène par minute s'accompagne donc d'une production de $\frac{30400 \text{ cal} \times 0,3 \cdot 10^{-2}}{3} = 3 \text{ cal}$, qui provoqueraient une élévation de température de

$$3 \times \frac{238}{7,5 \times 1,8} = 53^{\circ} \text{C/mn.}$$

Si l'on mesure expérimentalement la variation de température des échantillons, on constate qu'elle est au maximum de 10 à 12°C, et seulement sensible pour des températures de 215 à 235°C correspondant aux vitesses d'hydruration maxima.

Cette élévation de température ne modifie pas sensiblement la cinétique, ce qui s'expliquerait assez bien par la forme très aplatie du maximum.

Influence de l'anisotropie cristalline de l'uranium.

Nous avons effectué l'hydruration d'échantillons dont les textures (1) et (2) ont été définies au cours de l'étude de l'oxydation.

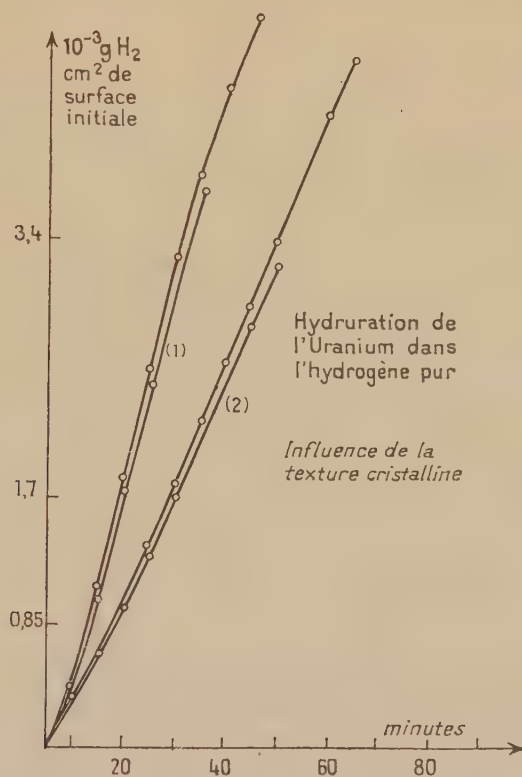


Fig. 45. — Hydruration d'échantillons de textures différentes (1) et (2).

1. Texture correspondant à un coefficient de dilatation de $17 \cdot 10^{-6}$.
2. Texture caractérisée par l'axe [010] orienté préférentiellement suivant l'axe longitudinal de l'échantillon, le coefficient de dilatation est de $6 \text{ à } 7 \cdot 10^{-6}$.

L'examen des courbes montre que les échantillons de texture (1) s'hydrurent plus rapidement que ceux de texture (2). La portion linéaire des courbes a une pente de 50 à 100 % plus grande pour les échantillons (1) que pour les échantillons (2) (fig. 45).

Application de la règle de Pilling et Bedworth généralisée.

D'après cette règle, l'hydruration de l'uranium devrait conduire à des courbes de forme parabolique; en effet le rapport φ du volume de l'hydrure formé à celui du métal qui lui a donné naissance est nettement supérieur à 1 ($\varphi = 1,9$). Ces prévisions ne sont pas vérifiées par nos résultats expérimentaux, les courbes d'hydruration étant sensiblement linéaires dans le domaine de température étudié.

QUATRIÈME PARTIE.

COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS DANS L'ÉTUDE DES CINÉTIQUES D'OXYDATION, D'HYDRURATION ET DE NITRURATION DE L'URANIUM.

I. — INFLUENCE DE LA TEXTURE CRISTALLINE SUR LES CINÉTIQUES D'OXYDATION, D'HYDRURATION ET DE NITRURATION.

Nous avons, au cours de notre étude, cherché à préciser l'influence de la texture cristalline sur les cinétiques d'oxydation, d'hydruration et de nitruration. Nos résultats indiquent que l'oxydation et l'hydruration de l'uranium se caractérisent par des cinétiques qui sont très sensibles aux variations de texture. Nous n'avons pu, par contre, mettre en évidence une influence de la texture sur les cinétiques de nitruration.

Si l'on considère des échantillons de textures (1) et (2) (précisées précédemment), on constate que :

1° Les échantillons de texture (2) s'oxydent, dans l'oxygène sec, plus rapidement que les échantillons de texture (1) au-dessous de 260° C. Au-dessus de 260° C, ce sont au contraire les échantillons de texture (1) qui s'oxydent le plus rapidement (à l'exception du début de la réaction).

2° Les échantillons de texture (2) s'oxydent en milieu aqueux (NO_3H dilué) plus rapidement que les échantillons de texture (1).

3° Les échantillons de texture (1) s'hydrurent plus rapidement que ceux de texture (2) dans le domaine de température envisagé (175-350° C); les résultats les plus nets correspondent aux essais effectués à 225-250° C.

On peut en déduire que :

1° L'influence de la texture cristalline sur la cinétique d'oxydation dépend du domaine de température envisagé et probablement de l'épaisseur de la couche formée, l'épaisseur de cette couche ayant, dans notre travail comme conséquence principale l'accroissement des tensions internes dans la pellicule formée et la fissuration de celle-ci. Il semble donc que les échantillons de texture (2) s'oxyderaient plus rapidement que ceux de texture (1), lorsque les couches sont suffisamment compactes; l'inverse se produirait quand elles sont fissurées.

2° L'hydrure formé dans nos essais étant pulvérulent, une analogie apparaît entre l'oxydation effectuée au-dessus de 260° C et l'hydruration. Dans ces deux cas, ce sont les échantillons de texture (1) qui présentent les plus grandes vitesses d'attaque. On serait alors tenté d'affirmer que, lorsque les produits formés ne sont pas adhérents, certaines orientations cristallines conduisent toujours aux vitesses d'attaque les plus grandes quelle que soit la réaction chimique envisagée. Mais il serait nécessaire, pour vérifier cette hypothèse, d'effectuer des expériences sur des textures et des réactions chimiques plus nombreuses, d'autant plus que les essais de nitruration ne nous ont pas permis de confirmer cette hypothèse.

Par suite, nous pouvons seulement affirmer que :

— Les cinétiques d'oxydation et d'hydruration sont sensibles à la texture cristalline des échantillons;

— Cette influence, dans le cas de l'oxydation, dépend de la température et probablement de l'épaisseur de la couche formée.

II. — INFLUENCE DE L'ÉTAT DE SURFACE.

Nous avons constaté, au cours de notre étude, que l'état de surface influençait les cinétiques d'oxydation d'hydruration et de nitruration de l'uranium.

Nous avons mis en évidence que certains traitements de surface, le polissage électrolytique principalement,

provoquaient un effet de protection qui était éliminé par un chauffage sous vide des échantillons à basse température (250 à 500° C) pour l'oxydation et l'hydruration, et à température élevée (800° C) pour la nitruration.

Les résultats obtenus sur les cinétiques d'oxydation et d'hydruration nous avaient conduit à penser que la protection pouvait être due, soit à une couche d'oxygène adsorbé chimiquement, soit à une pellicule d'oxyde peu perméable aux ions.

Le chauffage sous vide des échantillons aurait alors pour conséquence un dégazage de l'oxygène adsorbé ou une modification physique ou chimique de la pellicule d'oxyde protectrice.

Une interprétation différente du chauffage sous vide des échantillons nous a été suggérée par l'analogie qui existe entre l'hydruration du zirconium et de l'uranium. En effet, Gulbransen [70] a constaté que les périodes d'induction présentées par les courbes d'hydruration du zirconium pouvaient être supprimées par un chauffage sous vide (à 500° C) des échantillons avant essai. L'effet du chauffage sous vide serait, d'après cet auteur, de dissoudre la pellicule d'oxyde protectrice dans le métal.

Cette hypothèse ne peut être admise dans le cas de l'uranium étant donné la faible solubilité de l'oxygène et des oxydes dans l'uranium à basse température (250-500° C).



Fig. 46. — Aspect de la surface oxydée à 225° C, après polissage électrolytique (couche ayant une épaisseur d'environ 0,3 μ). ($\times 750$)

Les deux mécanismes que nous avons proposés pour expliquer les phénomènes de protection dans l'oxydation et l'hydruration de l'uranium ne semblent pas applicables à la nitruration de l'uranium.

En effet, si la protection était due à une couche d'oxygène adsorbé ou à une pellicule d'oxyde peu perméable, un chauffage des échantillons dans l'argon, l'hydrogène pur ou l'azote pur (aux températures auxquelles il n'y aurait pas de nitruration) devrait avoir sensiblement les mêmes conséquences qu'un chauffage sous vide.

Ceci est vérifié dans l'oxydation et l'hydruration de l'uranium, mais ne l'est plus dans la nitruration, car la cinétique de nitruration d'échantillons chauffés sous vide avant essai se différencie de celle d'échantillons nitrurés aussitôt après polissage électrolytique. Dans ce cas, la protection pourrait être provoquée par un film de nitrure formé à basse température, pendant la mise en température de l'échantillon lorsque celle-ci s'effectue dans l'azote.

Il semble à première vue assez étonnant que des pellicules minces d'oxydes ou même des couches de gaz adsorbés influencent fortement la cinétique, parfois pendant de très longues durées. Une interprétation possible de ce phénomène nous est suggérée par l'examen de la surface des couches minces d'oxydes obtenues à 225° C.

1° après une oxydation de courte durée effectuée sur un échantillon poli électrolytiquement (fig. 46);

2° après une oxydation de courte durée sur un échantillon chauffé sous vide après polissage électrolytique (fig. 47).

Cet examen micrographique de la surface indique que, dans le premier cas elle est lisse, alors que dans le second elle présente de nombreuses rides analogues à celles observées par Evans [69] dans l'oxydation du nickel.

Ces rides avaient été interprétées par Evans comme étant dues à la déformation plastique des couches d'oxydes sous l'influence de tensions internes. Cette interprétation est en accord avec nos observations. En effet, ces rides s'observent sur les couches d'oxyde formées avec les plus grandes vitesses de réaction, c'est-à-dire présentant les tensions internes les plus élevées.

Il aurait été intéressant d'examiner micrographiquement des coupes effectuées perpendiculairement à l'interface métal-oxyde. Malheureusement, il ne nous a pas été possible d'examiner de telles coupes (inférieures à 2μ). Néanmoins, on peut affirmer que l'effet des tensions internes sera :

— soit de provoquer le craquèlement de la couche obtenue, donc une vitesse de réaction plus grande, la couche obtenue dans ces conditions étant soumise à des tensions élevées qui provoqueront sa dislocation;

— soit de provoquer une augmentation de la conductibilité électrique de la couche d'oxyde ainsi que du coefficient de diffusion des ions dans la couche. Cette augmentation du coefficient de diffusion s'accompagnant d'un accroissement de la vitesse d'oxydation, des tensions internes encore plus importantes que les tensions initiales prendraient naissance et ainsi de suite.

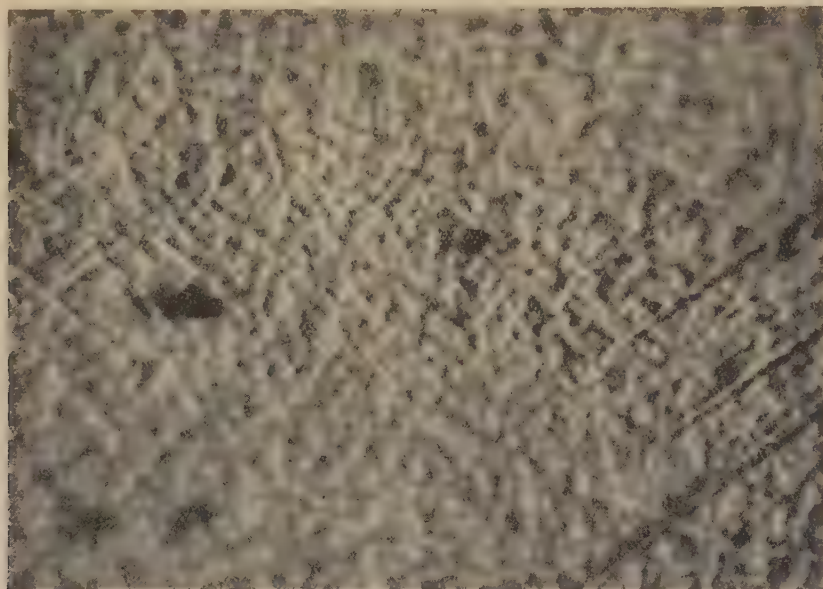


Fig. 47. — Aspect de la surface d'un échantillon poli électrolytiquement, puis chauffé sous vide avant oxydation à 225°C (couche d'oxyde d'uranium d'environ $0,3\mu$). ($\times 750$)

On pourrait de cette façon comprendre l'influence importante des états de surface sur les cinétiques d'attaque de l'uranium qu'on pourrait schématiser en :

1° Modification des vitesses de réaction initiales, due à une couche d'oxygène adsorbé ou à un film peu perméable aux ions.

2° Influence des tensions internes, produites dans les films formés, sur la structure de ces films et, par suite, sur l'évolution de la réaction.

III. — APPLICATION DES RÈGLES DE PILLING ET BEDWORTH A L'OXYDATION, LA NITRURATION ET L'HYDRURATION DE L'URANIUM.

D'après la règle basée sur la valeur du rapport

$$\varphi = \frac{\text{volume du composé}}{\text{volume du métal lui ayant donné naissance}},$$

l'oxydation, la nitruration et l'hydruration de l'uranium devraient conduire à des courbes paraboliques, le rapport φ étant de 1,96 à 2,6 pour l'oxydation, 1,9 pour l'hydruration et 1,8 à 1,9 pour la nitruration.

Nos résultats expérimentaux indiquent que :

- 1° Ces règles sont souvent mises en défaut, les courbes obtenues étant généralement linéaires;
- 2° La forme des courbes varie avec l'état de surface, la durée et la température de réaction.

Nos expériences ont montré que ces variables, dont ne tiennent pas compte les règles basées uniquement sur la valeur de ζ ont une action indirecte sur la cinétique, elles influencent, comme nous le verrons plus loin, la structure des couches formées au cours de l'attaque.

Lorsque les échantillons ont subi certains traitements de surface : polissage électrolytique, oxydation anodique, polissage mécanique suivi d'exposition à l'air, etc., les courbes sont fortement influencées par la température et la durée de réaction. Elles le sont peu, au contraire, si les échantillons sont chauffés sous vide avant essai; les courbes exprimeraient alors la cinétique d'attaque en « régime permanent ». Dans ces conditions, les courbes de nitruration (de 350 à 770° C) et d'hydruration (de 175 à 350° C), sont pratiquement linéaires; l'oxydation conduit à des courbes paraboliques au-dessous de 125° C et linéaires au-dessus.

La forme des courbes obtenues dans notre étude semble s'expliquer en grande partie, par l'aspect pulvéulent ou très fissuré des composés métalliques formés.

Structure des composés formés.

1° Au-dessous de 125° C, les couches d'oxyde obtenues ne peuvent être examinées perpendiculairement à l'interface métal-oxyde, en raison de leur épaisseur trop faible (inférieure à 2 μ). De 125 à 150° C, on observe des ruptures du film d'oxyde (*fig. 48*).

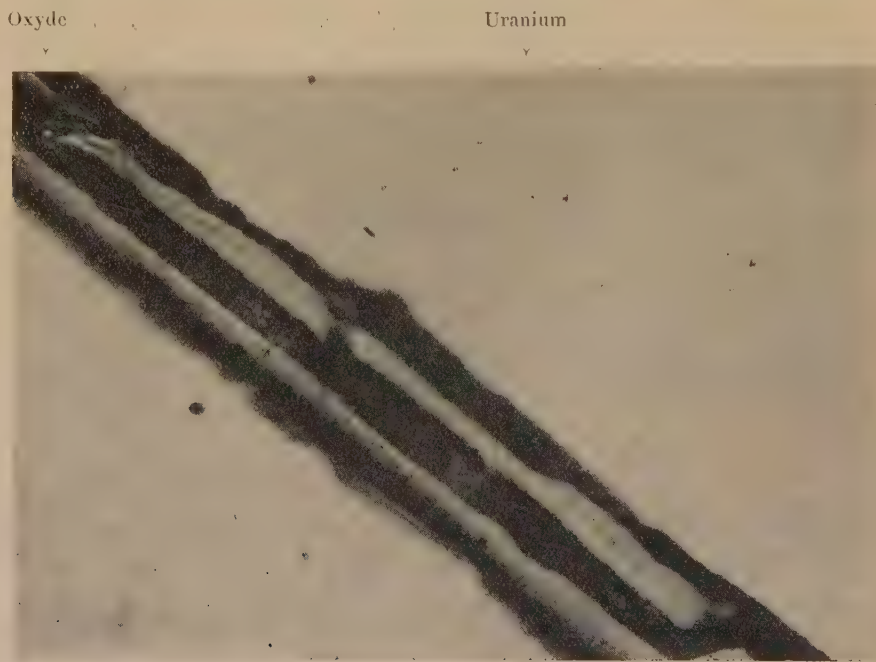


Fig. 48. — Interface métal-oxyde après oxydation à 150° C. ($\times 1300$).

Au-dessus de 150° C, l'oxyde n'a pu être examiné au contact du métal, car en épaississant, la couche se détache en feuillets, parallèlement à la surface métallique. Ce phénomène est certainement dû aux tensions élevées existant à l'interface métal-oxyde.

L'examen micrographique d'un feuillet d'oxyde détaché du métal effectué perpendiculairement à la surface révèle des fissures qui lui sont approximativement parallèles (*fig. 49*).

L'aspect de l'oxyde obtenu varie peu jusqu'à 300° C environ. Au-dessus de cette température, les feuillets sont trop fragiles pour permettre un polissage et un examen micrographique.

Il est intéressant de remarquer que cette structure micrographique feuilletée explique certainement la tendance qu'a l'uranium à s'oxyder, avec formation de feuillets macroscopiques, dont l'épaisseur varie avec la température (0,1 mm à 150° C et 2 mm à 350° C).

Nous avons constaté de plus que l'oxydation à l'air conduisait à des oxydes en feuillets (plus ou moins fragiles) à toutes les températures; au contraire, lorsque l'oxydation est effectuée sous 200 mm d'oxygène, on n'observe plus de feuillets au-dessus de 300° C (l'oxyde est pulvérulent). Nous n'avons pas étudié en détail ce phénomène,

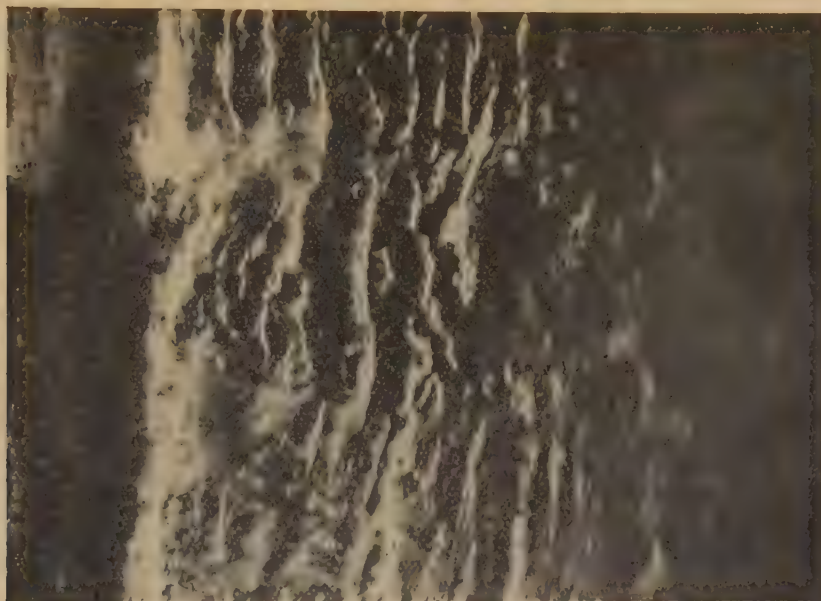


Fig. 49. — Aspect fissuré d'un feuillet d'oxyde obtenu à 250° C.
La micrographie est effectuée perpendiculairement à l'interface métal-oxyde. ($\times 750$)

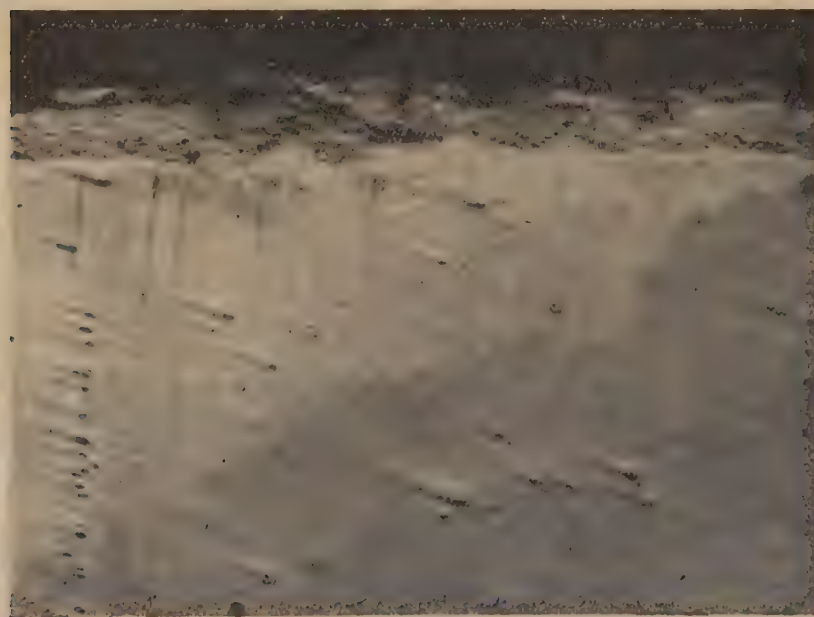


Fig. 50. — Micrographie effectuée perpendiculairement à l'interface uranium-nitrure.
L'échantillon est nitruré directement (à 500° C) après polissage électrolytique. ($\times 240$).

mais nous pensons qu'il est influencé par l'adsorption de gaz (inertes ou actifs): en effet, l'oxydation dans l'oxygène sec, sous une pression supérieure à 760 mm de mercure, ou dans des mélanges oxygène-argon, sous une pression totale supérieure ou égale à 760 mm de mercure, donne des résultats analogues à ceux obtenus à l'air.

2° La nitruration de l'uranium conduit à la formation de produits plus adhérents que ceux obtenus dans l'oxydation. L'observation micrographique montre que les couches sont fissurées ou poreuses. Ainsi, par exemple, à 500° C, elles sont fissurées si les échantillons étaient chauffés sous vide avant attaque, et plus compactes mais présentant des porosités, si les échantillons étaient nitrurés directement après polissage électrolytique (fig. 50, 51 et 52).

3° L'hydruration donne naissance à des produits pulvérulents d'une extrême finesse (particule de 5 μ) [67].



Fig. 51. — Micrographie effectuée perpendiculairement à la surface du nitrure. L'échantillon est nitruré directement (à 500° C) après polissage électrolytique. ($\times 1300$)

Interprétation des défauts mécaniques observés dans les composés métalliques obtenus par oxydation, hydruration et nitruration de l'uranium.

La porosité des produits formés dans l'oxydation, l'hydruration et la nitruration de l'uranium semble être suffisamment grande, pour que la cinétique soit imposée par la réaction à l'interface métal-oxygène, ou par la diffusion des ions à travers une couche mince d'épaisseur constante.

La fissuration ou la désagrégation des composés métalliques obtenus au cours de l'attaque de l'uranium par l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, peut s'expliquer en partie par un mécanisme faisant intervenir l'apparition de tensions internes dans ces composés et leur élimination par restauration.

Un calcul simple montre que les tensions σ_0 qui auraient pris naissance s'il n'y avait pas eu restauration, varient dans le même sens que $\varphi - 1$ et l'épaisseur de la couche formée. Elles sont réduites à une valeur σ plus faible qui est fonction de la température et de la durée de restauration; cette durée de restauration (qui est égale à la durée d'attaque) étant, pour une épaisseur donnée de la couche, inversement proportionnelle à la vitesse de réaction.

Si l'on considère la formation, à la surface de l'uranium, d'une couche de composé métallique de faible épaisseur déterminée Δe , cette couche sera compacte et les courbes d'attaque [$\Delta m = f(t)$] (Δm , variation de masse des échantillons par centimètre carré au cours de la réaction; t , durée d'attaque) paraboliques, si la vitesse de restauration est suffisamment grande, par rapport à la vitesse de réaction.

Lorsque la température de réaction s'élève, les vitesses de restauration et de réaction augmentent; les couches resteront compactes si la restauration reste elle-même suffisamment rapide. Dans le cas contraire, la couche de produits formés sera fissurée, et les courbes évolueront vers la forme linéaire, si la résistance mécanique de la couche est faible: c'est le cas, par exemple, de l'oxydation conduisant à des courbes linéaires au-dessus de 125°, alors que les courbes sont paraboliques au-dessous de cette température.

Enfin, si la température restant constante, on diminue la vitesse de réaction v , en modifiant l'état de surface

du métal, la durée de restauration sera accrue, elle est inversement proportionnelle à cette vitesse (on a $t = \frac{\Delta e}{v}$); les tensions internes subsistant dans la couche formée seront moins élevées, la couche plus compacte, donc plus protectrice, et les courbes d'attaque évolueront vers une forme traduisant un processus de diffusion : c'est en particulier le cas de l'oxydation et de la nitruration de l'uranium. La forme des courbes est alors fonction de l'état de surface du métal, la réaction la plus rapide conduisant aux formes linéaires.

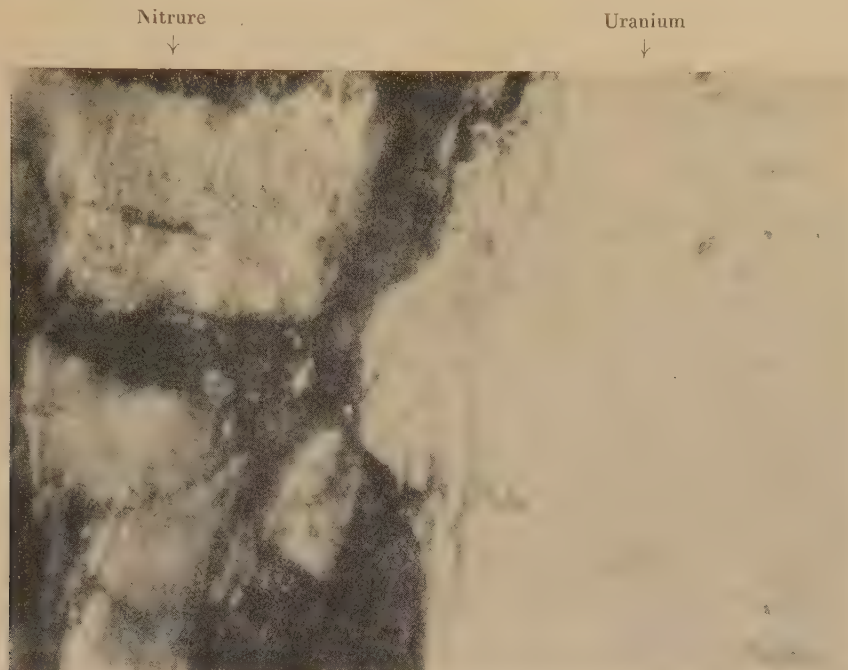


Fig. 52. — Échantillon d'uranium nitruré à 500°C, après avoir été dégazé et mis en température sous vide. La micrographie effectuée perpendiculairement à l'interface uranium-nitrure révèle de nombreuses fissures. ($\times 750$).

Pour terminer, il est intéressant de constater que, si la couche de produits formés est très mince, les tensions mises en jeu pourront alors être suffisamment faibles pour que la formule de Cottrell [70] s'applique. Les tensions subsistant dans les produits formés seront alors reliées à la température et à la durée de restauration par l'équation

$$(1) \quad \sigma = \sigma_0 - \frac{kT}{\beta} \log \left(1 + \frac{t}{t_0} \right),$$

σ et σ_0 ont la signification indiquée précédemment;
 T représente la température absolue de restauration;
 k , β , C sont des constantes;
 t_0 est défini par la relation [72]

$$\sigma_0 = - \frac{kT}{\beta} \log \frac{\beta C t_0}{kT},$$

en remplaçant t par $\frac{\Delta e}{V}$, l'expression (1) devient

$$(2) \quad \sigma = \sigma_0 - \frac{kT}{\beta} \log \left(1 + \frac{\Delta e}{V t_0} \right).$$

L'expression (2) représenterait ainsi la variation des tensions subsistant dans une couche d'épaisseur très faible Δe , avec la température et la vitesse de réaction, qui ont conduit à la formation de cette couche.

CONCLUSIONS.

La première partie de notre travail a été consacrée à l'oxydation de l'uranium.

I. Nos résultats expérimentaux indiquent que la règle de Pilling et Bedworth n'est vérifiée que dans des cas très limités. Lorsque les échantillons sont polis électrolytiquement, par exemple, l'oxydation sèche ne conduit à des courbes de forme parabolique qu'au-dessous de 270° C et seulement pour des durées de réaction courtes (30 mn à 270° C).

De plus, la forme des courbes varie avec l'état de surface, la durée et la température de réaction. Nous avons constaté en effet au cours de notre étude que l'état de surface influençait la forme des courbes d'oxydation et la vitesse : certains traitements de surface, le polissage électrolytique en particulier, diminuent la vitesse d'oxydation de l'uranium, cet effet protecteur étant éliminé lorsque les échantillons sont chauffés sous vide avant essai.

La protection provoquée par le polissage électrolytique est nettement mise en évidence par la mesure du potentiel de dissolution électrochimique dans une solution de chlorure de sodium 3 % (mesuré par rapport à l'électrode au calomel); en effet, sa valeur qui est de $E = -1,10$ V après abrasion ou décapage sous argon, est de $E = -0,80$ V après polissage électrolytique sous argon; cette évolution du potentiel vers les valeurs nobles correspond à une diminution de la réactivité chimique de l'uranium et se traduit en particulier dans l'oxydation par une réduction des vitesses de réaction.

L'effet de protection causé par le polissage électrolytique est d'autant plus grand que la température est plus basse et la durée de l'oxydation plus courte (ce qui expliquerait l'influence de la température et de la durée d'oxydation sur la forme des courbes). Il provoque encore, après 10 h d'oxydation, une réduction de vitesse de 90 % à 125° C, de 65 % à 175° C, tandis qu'elle est négligeable à 225° C. Cette protection disparaît lorsque les échantillons sont oxydés pendant un temps très long, ou chauffés sous vide avant l'essai d'oxydation.

Ainsi, lorsque les échantillons ont subi certains traitements de surface (polissage électrolytique, polissage mécanique suivi d'exposition à l'air, etc.), la forme des courbes est fortement influencée par la température et la durée de réaction. Au contraire, elle l'est peu si les échantillons sont chauffés sous vide avant l'essai et les courbes représentent alors l'oxydation « en régime permanent », elles sont paraboliques au-dessous de 125° C et linéaires de 125 à 300° C environ. Au-dessus de 300° C, la chaleur produite par la réaction provoque un échauffement de l'échantillon et corrélativement un accroissement progressif de la vitesse d'oxydation.

Il est intéressant de noter que l'énergie d'activation de l'oxydation en régime permanent est toujours très basse : 17 kcal de 125 à 180° C, 10 kcal de 180 à 250° C, 14 kcal de 250 à 330° C. Ces valeurs (en particulier de 180 à 330° C) sont, avec l'énergie d'activation de l'oxydation du cérium (au-dessous de 300° C) les plus faibles qui aient été déterminées dans l'oxydation des métaux. Il semble que ce soit là une des caractéristiques des métaux pyrophoriques.

II. Nous avons étudié d'autre part l'influence de la texture cristalline sur la cinétique d'oxydation.

Dans ce but, des échantillons de textures différentes repérées par dilatométrie ont été oxydés dans différents milieux : oxygène, air, acide nitrique aqueux.

Les résultats montrent que la texture cristalline influence la cinétique d'oxydation. Cette influence dépend d'ailleurs de la température et de la durée d'oxydation, donc peut-être de l'épaisseur de la couche d'oxyde formé.

III. Enfin, nous avons constaté des phénomènes nouveaux dans l'oxydation de l'uranium entre 375 et 450° C environ; les courbes d'oxydation sont alors caractérisées par des accroissements brusques et successifs de la vitesse de réaction. Ces anomalies de cinétique semblent dues à un échauffement pseudo-périodique de l'échantillon provoqué par la chaleur dégagée dans la réaction. L'échauffement des échantillons au cours de l'oxydation de l'uranium est sensible à partir de 300° C environ; entre 375 et 450° C environ, la courbe représentant l'échauffement de l'échantillon en fonction du temps présente une série de maxima (pouvant atteindre 200° C) et de minima successifs.

Nous avons proposé pour expliquer ces phénomènes un mécanisme faisant intervenir l'isolement thermique de l'échantillon par sa couche d'oxyde.

* * *

Dans la seconde partie de notre travail, nous avons étudié la cinétique de nitruration de l'uranium dans le but, principalement, de préciser l'application des règles de Pilling et Bedworth qui prévoient des courbes paraboliques, le rapport φ étant de 1,8 à 1,9.

En fait, les courbes ont une forme qui est influencée par l'état de surface des échantillons ainsi que par la température et la durée de réaction.

Certains traitements de surface provoquent un abaissement des vitesses de nitruration. Cet effet est éliminé comme il a été constaté dans l'oxydation, par un chauffage sous vide des échantillons.

La nitruration d'échantillons polis électrolytiquement conduit, de 350 à 650° C, à des lois de la forme

$$\Delta m = kt^x, \quad 0,75 < x < 0,85;$$

Δm , quantité d'azote consommée;

k , constante;

t , durée de nitruration.

De 650 à 770° C, la réaction se produit à une vitesse progressivement croissante en fonction du temps, au début de la réaction, et se poursuit ensuite à vitesse constante.

— Lorsque les échantillons sont chauffés sous vide avant essai, les courbes sont linéaires de 350 à 770° C, si l'on fait exception du début de la courbe.

— Nous avons d'autre part étudié l'influence de l'anisotropie cristalline sur la cinétique de nitruration. Les résultats semblent indiquer que la nitruration est peu sensible à la texture cristalline des échantillons.

* * *

Dans une troisième partie de notre travail, nous avons apporté quelques précisions sur la cinétique d'hydruration de l'uranium dans l'hydrogène gazeux. Le rapport φ étant de 1,9, la cinétique devrait, d'après la règle de Pilling et Bedworth, être représentée par des courbes paraboliques. Nos résultats montrent que cette règle est encore en défaut.

— Dans nos essais, l'hydruration s'effectue à une vitesse appréciable de 175 à 400° C.

Après une période d'induction, dont la durée varie avec la température, l'état de surface et la pureté de l'hydrogène, la vitesse d'hydruration s'accroît progressivement pour devenir constante après plusieurs minutes. A l'exception de ce début amorti, la courbe d'hydruration est parfaitement linéaire.

Ce début amorti s'expliquerait d'ailleurs par une attaque sélective du métal, au début de la réaction : l'hydruration commencerait en certains points pour s'étendre ensuite à toute la surface.

— Il est, d'autre part, important de préciser que l'influence de l'état de surface est aussi forte dans la cinétique d'hydruration que dans les cinétiques d'oxydation et de nitruration. Si l'on attaque de l'uranium par de l'hydrogène contenant 1 % environ d'oxygène, les échantillons polis électrolytiquement conduisent aux périodes d'induction les plus longues; elles sont complètement supprimées si les échantillons sont chauffés sous vide à 250° C avant essai.

— Enfin, nous avons étudié l'influence de la texture cristalline sur la cinétique d'hydruration. Nos résultats indiquent que cette cinétique est très sensible à la texture des échantillons; on note des différences de vitesse de 50 à 100 % entre des échantillons de texture différente.

* * *

La comparaison entre les résultats que nous avons obtenus sur les cinétiques d'oxydation, d'hydruration et de nitruration de l'uranium nous permet d'apporter les conclusions suivantes :

— La cinétique d'attaque de l'uranium par l'azote semble peu sensible aux variations de texture cristalline des échantillons. Les cinétiques d'hydruration et d'oxydation le sont au contraire très nettement. Cette influence semble d'ailleurs dépendre de l'épaisseur de la couche métallique formée ou de l'épaisseur de métal détruit par la réaction.

— L'état de surface influence considérablement les cinétiques d'oxydation, de nitruration et d'hydruration.

Certains traitements de surface, le polissage électrolytique principalement, provoquent un effet de protection lorsque les échantillons sont attaqués par l'oxygène et l'hydrogène. Le chauffage sous vide des échantillons, avant réaction, élimine cette protection.

Ceci nous conduit à penser que l'effet du polissage électrolytique doit être dû à un film d'oxyde peu perméable aux ions ou à une couche d'oxygène atomique adsorbé chimiquement.

— Enfin, les cinétiques d'attaque en régime permanent sont caractérisées par des courbes linéaires dans la nitruration, l'hydruration de l'uranium ainsi que dans l'oxydation au-dessus de 1250°C .

Ces résultats s'expliquent en partie par l'aspect pulvérulent ou très fissuré des composés métalliques formés.

La porosité de ces produits serait suffisamment grande pour que la cinétique soit imposée par la réaction à l'interface métal-oxygène ou par la diffusion des ions à travers une couche mince d'épaisseur constante.

La fissuration ou la désagrégation des composés métalliques formés au cours de l'oxydation, l'hydruration ou la nitruration de l'uranium peuvent s'expliquer en partie par un mécanisme faisant intervenir, dans la couche peu plastique formée, l'apparition de tensions internes et leur élimination par restauration.

Ainsi, l'existence de nombreux défauts mécaniques dans un composé obtenu par corrosion sèche du métal permet d'expliquer en grande partie les désaccords constatés entre nos résultats expérimentaux et les règles basées sur la valeur du rapport du volume du composé métallique formé au volume du métal qui lui a donné naissance.

BIBLIOGRAPHIE.

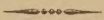
- [1] N. B. PILLING et R. E. BEDWORTH, *J. Inst. Metals*, t. 29, 1923, p. 529.
- [2] E. SCHELL, *Z. Metallkunde*, t. 29, 1937, p. 209.
- [3] B. LUSTMAN, *Metal Progr.*, t. 57, 1950, p. 629.
- [4] P. LEVESQUE et D. CUBICCIOTTI, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 73, 1951, p. 2028.
- [5] DUNN, *Proc. Roy. Soc.*, t. A 111, 1926, p. 203.
- [6] A. E. FICK, *Ann. Phys.*, t. 94, 1855, p. 59.
- [7] C. WAGNER, *Z. Phys. Chem.*, t. B 21, 1953, p. 25.
- [8] W. JOST, *Diffusion Chem. Reaktionen in festen Stoffen*, Leipzig, 1937.
- [9] N. F. MOTT, *Trans. Faraday Soc.*, t. 36, 1940, p. 472.
- [10] T. P. HOAR et L. E. PRICE, *Trans. Faraday Soc.*, t. 34, 1938, p. 867.
- [11] N. CABRERA et N. F. MOTT, *Rep. Prog. Phys.*, t. 12, 1948-1949, p. 163.
- [12] U. R. EVANS, *Trans. Electrochem. Soc.*, t. 91, 1947, p. 547.
- [13] B. LUSTMAN, *Trans. Electrochem. Soc.*, t. 81, 1942, p. 363.
- [14] F. TROMBE et M. FOËX, *Ann. Chem.*, 2^e série, t. 18, 1943, p. 97.
- [15] J. T. WABER, *Metal Progr. U. S. A.*, t. 62, n° 3, 1952, p. 76.
- [16] W. H. VERNON, *J. Trans. Faraday Soc.*, t. 23, 1927, p. 152.
- [17] E. A. GULBRANSEN, *Rev. Mét.*, t. 45, n° 7, 1948, p. 187.
- [18] G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, t. 45, n°s 3 et 4, 1948, p. 61.
- [19] J. BÉNARD et O. COQUELLE, *Rev. Mét.*, t. 44, 1947, p. 82.
- [20] J. BÉNARD et J. TALBOT, *Rev. Mét.*, t. 45, n°s 3 et 4, 1948, p. 83.
- [21] W. BILTZ et H. MÜLLER, *Z. Anorg. Chem.*, t. 162, 1927, p. 263.
- [22] P. JOLIBOIS, *C. R. Acad. Sc.*, t. 224, 1947, p. 1395.
- [23] F. GRØNVOLD et H. HARALDSEN, *Nature*, t. 162, 1948, p. 69.
- [24] P. BOULLE et M. DOMINE-BERGES, *C. R. Acad. Sc.*, t. 227, 1948, p. 1365.
- [25] J. K. ALBERMAN et J. S. ANDERSON, *J. Chem. Soc. G. B.*, 1949, p. 303.
- [26] J. LORIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 231, 1950, p. 522.
- [27] J. S. ANDERSON, *Bull. Soc. Chim. Tr.*, t. 20, 1953, p. 781.
- [28] P. PERIO, *Thèse*, Paris, 1955.
- [29] KATZ et RABINOVITCH, *The Chemistry of Uranium*, 1951.
- [30] J. LORIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 234, 1952, p. 91.
- [31] P. A. JACQUET et R. CAILLAT, *C. R. Acad. Sc.*, t. 228, 1949, p. 1224.
- [32] B. W. MOTT et H. R. HAINES, *Metallurgia*, t. 43, 1951, p. 255.
- [33] B. W. MOTT et H. R. HAINES, *J. Inst. Metals*, t. 80, 1952, p. 621.
- [34] E. A. GULBRANSEN, *Trans. Electrochem. Soc.*, t. 91, 1947, p. 573.
- [35] T. E. LEONTIS et F. N. RHINES, *Trans. Amer. Inst. Mining Met. Eng.*, t. 166, 1946, p. 265.
- [36] D. CAPLAN et M. COHEN, *J. Metals*, t. 4, 1952, p. 1057.
- [37] F. M. CONSTABLE, *Proc. Roy. Soc.*, t. A 115, 1927, p. 570.
- [38] W. E. CAMPBELL et V. B. THOMAS, *Trans. Electrochem. Soc.*, t. 91, 1947, p. 623.
- [39] D. CUBICCIOTTI, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 72, 1950, p. 2084.
- [40] D. CUBICCIOTTI, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 74, 1952, p. 1079.
- [41] E. A. CALNAN et J. B. CLEWS, *Phil. Mag.*, t. 43, 1952, p. 93 et 336.
- [42] R. W. CAHN, *Acta Met.*, t. 1, 1953, p. 1 et 49.
- [43] HARRIS, *Phil. Mag.*, t. 43, 1952, p. 113 et 336.
- [44] J. H. BACH et J. B. BURNHAM, A. E. C. D. 3450 (23 octobre 1952).
- [45] G. M. MITCHELL et J. F. ROWLAND, *Acta Met.*, t. 2, 1954, p. 559.
- [46] M. PRUNA, P. LEHR et G. CHAUDRON, *Rev. Mét.*, t. 51, n° 9, 1954, p. 589.
- [47] G. CABANE, *Thèse*, Paris, 1954.
- [48] T. N. RHODIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 72, 1950, p. 5102.
- [49] T. N. RHODIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 73, 1951, p. 3143.
- [50] A. J. CWATNEY et F. W. YOUNG, *Rev. Mét.*, t. 48, 1951, p. 434.
- [51] J. BÉNARD et J. TALBOT, *C. R. Acad. Sc.*, t. 225, 1947, p. 411.

- [52] MORIZE, P. LACOMBE et G. CHAUDRON, *Journées des États de Surface*, Paris, 1945, p. 242.
 - [53] H. HATWELL, *C. R. Acad. Sc.*, t. 236, 1953, p. 1881.
 - [54] O. FLINT, *Acta Met.*, t. 2, 1954, p. 5.
 - [55] A. B. WINTERBOTTOM, *J. Iron Steel Inst.*, t. 165, 1950, p. 9.
 - [56] B. LUSTMAN et MEHL, *Trans. A. I. M. E.*, t. 143, 1941, p. 246.
 - [57] E. A. GULBRANSEN et W. S. WYSONG, *Trans. A. I. M. E.*, t. 175, 1948, p. 611 et 628.
 - [58] R. JACKSON et A. G. QUARRELL, *J. Iron Steel Inst.*, Special Rep. n° 24, 1939, p. 65.
 - [59] H. H. UHLIG, *J. Electrochem. Soc.*, t. 97, 1950, p. 215.
 - [60] TAMMANN et LIEBEL, *Z. anorg. Chem.*, t. 148, 1925, p. 297.
 - [61] H. H. UHLIG et A. DE S. BRASUNAS, *J. Electrochem. Soc.*, t. 97, 1950, p. 448.
 - [62] K. FISHBECK, *Z. Elektrochem.*, t. 39, 1933, p. 316.
 - [63] W. MEYER, *Z. Techn. Physik*, t. 14, p. 126 et t. 85, 1933, p. 287.
 - [64] W. HARTMAN, *Z. Physik*, t. 102, 1936, p. 709.
 - [65] BURKE et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 69, 1947, p. 2500.
 - [66] J. MAURER et H. FORESTIER, *Comm. Congrès Métall.*, Paris, 1954 (sous presse).
 - [67] J. GUÉRON et L. YAFFE, *Nature*, t. 160, 1947, p. 575.
 - [68] E. A. GULBRANSEN, *J. Electrochem. Soc.*, t. 101, n° 7, 1954.
 - [69] U. R. EVANS, *Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*, octobre 1947 (*Inst. Metals*, p. 291).
 - [70] A. H. COTTRELL et V. AYTEKIN, *J. Inst. Metals*, t. 77, 1950, p. 389.
-

TABLE DES MATIÈRES.

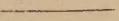
	Pages.
INTRODUCTION.....	I
PREMIÈRE PARTIE.	
OXYDATION DE L'URANIUM.	
I. Généralités et essais préliminaires.....	3
A. Lois d'oxydation des métaux.....	3
B. Produits d'oxydation.....	4
C. Essais préliminaires. Oxydation de l'uranium à l'air. Échantillons et matière première.....	4
II. Étude des anomalies d'oxydation constatées aux environs de 400° C.....	7
A. Échauffement des échantillons au cours d'une oxydation.....	7
B. Interprétation des anomalies de cinétique et d'échauffement.....	9
III. Influence de différents facteurs dans l'oxydation de l'uranium.....	13
A. Description de l'appareil utilisé pour suivre la cinétique.....	13
B. Influence de la composition de l'atmosphère oxydante.....	16
C. Influence de l'anisotropie cristalline.....	19
D. Influence de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation.....	23
E. Influence de la température et détermination des énergies d'activation.....	26
IV. Application des règles de Pilling et Bedworth à l'oxydation de l'uranium.....	29
DEUXIÈME PARTIE.	
NITRURATION DE L'URANIUM.....	31
TROISIÈME PARTIE.	
HYDRURATION DE L'URANIUM.....	35
QUATRIÈME PARTIE.	
COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS DANS L'ÉTUDE DES CINÉTIQUES D'OXYDATION, D'HYDRURATION ET DE NITRURATION DE L'URANIUM.	
I. Influence de la texture cristalline sur les cinétiques d'oxydation, d'hydruration et de nitruration.....	43
II. Influence de l'état de surface.....	43
III. Application des règles de Pilling et Bedworth à l'oxydation, la nitruration et l'hydruration de l'uranium.....	45
CONCLUSIONS.....	51
BIBLIOGRAPHIE.....	55

DEUXIÈME THÈSE



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mécanismes de diffusion dans les solides.
Application à l'oxydation des métaux.



Vu et approuvé :

Paris, le 2 juin 1955.

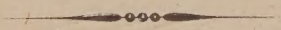
LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN SARRAILH.



PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

55, Quai des Grands-Augustins, 55.

151118-57

Dépôt légal imprimeur 1957, n° 1215.

Achevé d'imprimer le 16 mai 1958.

Imprimé en France.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
151118 Quai des Grands-Augustins, 55.

Dépôt légal, imprimeur, 1957, n° 1215.

Imprimé en France.